



ESCUELA DE DOCTORADO
INTERNACIONAL DE LA USC

Sergio
Otero Riesgo

Tesis doctoral

Hidrocarburos Aromáticos
Policíclicos (HAPs) N-dopados
en Células Solares: Síntesis y
Propiedades de Ullazinas

Santiago de Compostela, 2024

Programa de doctorado en Ciencia y Tecnología Química

TESIS DOCTORAL

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPS) *N*-DOPADOS EN CÉLULAS SOLARES: SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE ULLAZINAS

Sergio Otero Riesgo

Directores: Carlos Eugenio Saá Rodríguez y Jesús Ángel Varela Carrete

Tutor: Carlos Eugenio Saá Rodríguez

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA

AGRADECIMIENTOS

Hai moitos motivos polos que no seu día decidín emprender esta viaxe de coñecemento e formación, tanto persoal como académica, quizais sen saber naquel momento todo o que implicaría, impulsado por un afán de poñer reaccións, facer columnas e obter sólidos amarelos fluorescentes. Resulta difícil describir en palabras todo o esforzo que leva consigo esta experiencia, tanto emocional como mental e fisicamente, pero senón o fixese, non tería a oportunidade de crecer persoal e profesionalmente, ademais de todas as aventuras ao longo destes anos. Un esforzo que non só implica a un mesmo, senón tamén a toda a xente que te acompaña, tanto no día a día como no camiño que se vai formando, xente que dunha forma ou doutra forma parte desta tese doutoral e á cal lle agradezo ter compartido esta experiencia comigo.

En primeiro lugar, e como non, a Carlos Saá, titor, director e parte fundamental desta tese. Por confiar en min e permitirme desenrolar este traballo de investigación, pola súa axuda, apoio e consellos brindados ó longo desta etapa de formación, ademais da súa paciencia. A Jesús Varela, codirector e a outra parte fundamental desta tese, tamén pola súa axuda, apoio e consellos neste traballo. Moitas grazas aos dous. E tamén, por suposto, ás entidades financeiras dos proxectos de investigación MICIN e Xunta de Galicia polos contratos concedidos.

Mención especial a meus pais, padriño e irmá, por ser apoio imprescindible e guías durante o camiño. Por permitirme chegar ata aquí, apoiarme a cada paso, ensinarme a non renderme pase o que pase e por estar aí sempre. Sen vos nada disto sería posible e calquera logro conseguido sempre será grazas a vos.

Pero, hai un grupo de persoas que me acompañaron no meu día a día, compañeiros e compañeiras que pasaron polo laboratorio ou que xa estaban cando comecei. Cartas, o meu mentor, esa persoa da cal aprendín, entre outras cousas, o que era traballar nun laboratorio, sen ti non sabería facer o catalizador de Rh, traballar baixo Ar ou facer unha columna, entre outras moitas cousas. Grazas pola túa inmensa paciencia e por todo o que me ensinaches. Je, difícil de escribir todo polo que che teño que agradecer e que sabes que che agradezo, pero principalmente, polo teu apoio infinito e paciencia durante estes case 8 anos compartidos, permitíndome aprender de ti a cada paso, escoitándome e demostrándome que es un moi bo amigo. Moitas grazas por todo, de verdade. Nuria, por todas as túas arrancadas, enfados, risas e momentos compartidos, sempre serei o (non) teu Pupilo. Álvaro, por toda a túa sabedoría química (entre outras), consellos, axuda e ensinanzas durante o tempo que compartimos. Damián, o “correcto” do laboratorio, non sei cantas veces me despediches, eran unhas cantas ao día, pero todas con razón. Polas túas charlas e leccións, por todo o que aprendín de ti, que profesionalmente non foi pouco, e do non profesional tamén. Álex, o verdadeiro pupilo de Nuria, ao que algo tamén lle ensinei (pouca cousa), pero enseguida comezaches a voar só. Por todas as túas ideas que nunca puxen en práctica, pero que eran boas (coa túa inmensa curiosidade química como para non selo). Polas túas bromas, que nunca entenderéi, pero sobre todo por ser o máis preocupado do laboratorio e pola túa inmensa paciencia. Andrés, que aínda que xa non sexas do P1L2, sempre serás do P1L2. Por saber o que é aguantarme durante unha pandemia, e compartir habitación comigo, grazas por querer matarme e non facelo. Dani, o meu pupilo favorito. Seppe, por ser o “junior” do laboratorio. Andrea Álvarez, por amenizar as merendas con profundos debates. Lau, por acompañarme no final desta etapa que ti comezas con esa ilusión, non a perdas nunca. Azzi, o nadador e italiano de confianza, polos teus consellos

Agradecimientos

e charlas existenciais. María, polas túas indecisións, preguntas e charlas mentres fumas o teu “piti”. Carla Lorenzo, Rodri, Carmen, Rubén, Antía, Silvia, Andrea Carolina, Nappi, Sai, Carla Aira, Sushma, Irene e Jacopo. Grazas a todos e todas.

Por extensión, tamén a todos os compañeiros e compañeiras do CiQUS que se cruzaron no meu camiño. Isa, tiven a sorte de vivir contigo 3 anos cunha pandemia de por medio, durante os cales me ensinaches algunha que outra lección de vida, aínda que non te deses conta. Xunto con túa irmá Eva, grazas ás dúas por darme sempre unha solución, por todo o compartido e polo que seguiremos compartindo. Roi, por ser un gran compañeiro de piso, a parte de moi bo amigo e chef. Xunto con Nat, grazas aos dous por facer de mamá e papá coidando de Pupi. Bruno, por ensinarme todo o que esconde unha cara de boño. Xunto con Anny, a túa compañeira de vida, moitas grazas aos dous por todo, pero sobre todo por acollerme na vosa casa. Iago, por ensinarme que o laboratorio non é un parque. Nuria Vázquez, por ser a cara de todos os selfies. Eva, polo teu afán de emborracharme. Dunny, por ser o mellor veciño. Luis, polas túas clases de voltametría cíclica. Alba Torrón, porque a repostería non sexa a nosa profesión. Juan Correa, polos teus sabios consellos e deixarme usar o microondas. Hugo, por ser un 9 en todo e poder cun león. Jesús Castro (e Kat), Berta, Andrea Chaves, Sergio Barbeira, Martín Piñeiro, Pol, Lamas, Marta, Alfonso, Saleta, Silvia, Samu, Lucas e Celia. Tamén grazas a todos e todas.

Xa que a realización desta tese non sería posible sen o persoal técnico do CiQUS, gustaríame agradecerlles a todos e todas pola súa axuda, apoio e labor ao longo destes anos. Con especial mención a Arcadio, Almudena, Noela, Andrea, Paula, Mencha, Adrián, Mari Carmen (limpeza) e Mari Carmen (conserxe).

Unha das mellores cousas que me ocorreron ao longo desta etapa foi o descubrimento da escalada e a todas as persoas que isto me levou a coñecer, ás cales lles agradezo profundamente por ser unha fonte de escape do meu día a día, que sempre viña ben para desconectar e recargar. Moni, non sei que viches en min aquel día, pero grazas por desencadear todo isto, por ser apoio e amizade incondicionais. Adri, por ser o mellor amigo escalador que se pode ter e sobre todo por facer que a túa casa sexa a miña casa. Hilda, digo...Rubia...quen me diría que un “Ah?” me faría rir tanto. Por ser a miña fiel compañeira de escalada, amiga e psicóloga. Jose, Pablo e Carla, Dani, Santi e Cami, Laila, Diego, Alfredo e Edurne, André, Juanma, Ele, Rodri, Emma e Germán, Fer, Raquel, Eva e Nahuel, Sabe, Sara e Rosiña.

Como en todo, sempre hai un comezo, e o desta etapa universitaria foi alá polo 2014 cun grupo de persoas que me seguen acompañando dende aquela. Lau, a primeira persoa que coñecín o primeiro día que entrei pola porta da facultade, e dende aquel día ata sempre. Ese ombro onde chorar e eses abrazos que arranxan o mundo. Grazas por ser e estar, Michiña. Marcos, por todos os teus TOC que descubrín vivindo contigo uns cantos anos, xunto coas túas manías, os teus queridos deportes, as miñas queridas tartas e as nosas constantes parvadas. Grazas por tanto, es un fenómeno. Gon, o meu fiel compañeiro de estudo, que nunca contesta pero sempre está cando se necesita. Alvarito, o meu personaxe favorito. Gemma, simplemente por ser ti. Loli, Noa, Dani, Isa, Iago, Antía, Zeko, Richy e Dani Marcos. Santi, sempre comigo.

Por último, quedame un grupo de persoas moi especial, Chavalada e amigos. Ra e Elvi, sempre fomos, somos e seremos. Vane, sempre estás e sempre estarei. Sofi, como se foses de sempre. Lore, un reencontro inesperado e maravilloso. Su, Lau, María, Carmela, Ero, Oli, Andrew, Iri, Xuli, Sabe, Lara, Carmucha, Iván e Alba. Son como son en gran parte grazas a vos.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	I
ÍNDICE	III
RESUMEN	V
ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	VIII
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 CÉLULAS SOLARES	1
1.1.1 Células solares sensibilizadas por colorante (DSSC).....	1
1.1.2 Células solares de perovskita (PSC)	3
1.2 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPS) EN CÉLULAS SOLARES ORGÁNICAS	8
1.2.1 Pireno.....	10
1.2.2 Ullazina.....	13
1.3 RUTAS SINTÉTICAS SOSTENIBLES DE HAPS N-DOPADOS	20
2 OBJETIVO	27
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1 ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE N-ARILPIRROLES Y ALQUINOS EN REACCIONES DE FUNCIONALIZACIÓN C-H CATALIZADAS POR METALES	29
3.1.1 Síntesis de los <i>N</i> -arilpirroles 54a-o.....	29
3.1.2 Estudio de la reacción de activación/funcionalización C-H con los <i>N</i> -arilpirroles 54a y 54b.....	30
3.2 ALCANCE Y LIMITACIONES DE LA REACCIÓN	37
3.3 PROPUESTA MECANÍSTICA	40
3.4 CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X	41
3.5 DERIVATIZACIONES	42
3.6 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES	47
3.6.1 Espectros de absorción y emisión.....	47
3.6.2 Voltametría cíclica.....	51
3.6.3 Propiedades fotovoltaicas.....	54
4 METODOLOGÍA	59
4.1 MÉTODOS GENERALES	59

4.2 SÍNTESIS DE LAS SUSTANCIAS DE PARTIDA	60
4.2.1 Síntesis de los <i>N</i> -arilpirroles 54.....	60
4.2.2 Síntesis de los alquinos 55.....	64
4.3 SÍNTESIS DE LAS ULLAZINAS 57	65
4.3.1 Síntesis de 57bbc.....	74
4.4 EXPERIMENTO CONTROL	75
4.5 DERIVATIZACIONES.....	76
4.5.1 Bromaciones	76
4.5.2 Formilación Vilsmeier-Haack	77
4.5.3 Acoplamiento cruzados de tipo Sonogashira	78
4.5.4 Acoplamiento cruzados de tipo Suzuki.....	80
4.5.5 Acoplamiento Buchwald-Hartwig	82
4.6 CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS-X	83
4.6.1 Datos cristalográficos de la ullazina 57aa	83
4.6.2 Datos cristalográficos de la ullazina 57ca	84
4.6.3 Datos cristalográficos de la ullazina UllaH 5,7-T.....	85
5 CONCLUSIONES	86
6 BIBLIOGRAFÍA	87
7 ANEXOS	92
7.1 ANEXO I: ESPECTROS DE RMN	92
7.2 ANEXO II: ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS Y DE EMISIÓN DE FLUORESCENCIA	157
7.3 ANEXO III: VOLTAMETRÍA CÍCLICA	164
7.4 ANEXO IV: LISTA DE FIGURAS.....	168
7.5 ANEXO V: LISTA DE ESQUEMAS	172
7.6 ANEXO VI: LISTA DE TABLAS.....	174
7.7 ANEXO VII: LISTA DE PUBLICACIONES	175
7.8 ANEXO VIII: PERMISOS DE REPRODUCCIÓN.....	182

RESUMEN

Uno de los mayores desafíos de la sociedad global actual se encuadra en el descubrimiento de nuevas formas de sustituir el suministro de combustibles fósiles por recursos renovables. La calidad de la vida humana depende en buena medida de la generación de energía limpia, evitando el impacto adverso en el medio ambiente que afecta directamente al clima, a la salud del planeta y a la salud humana. En este contexto, es fundamental que la sociedad científica aporte soluciones ecológicas al problema del agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, acompañado de la cada vez mayor contaminación ambiental y de la aceleración del cambio climático. Actualmente nos encontramos en un escenario de una demanda energética global cada vez mayor, es por ello por lo que resulta de capital importancia el aprovechamiento de los recursos renovables del planeta como el agua, el viento o la luz solar.

La generación de energía renovable a partir de la fuente de energía más importante del planeta, el sol, a través de dispositivos electrónicos fotovoltaicos, ha sido ampliamente estudiada. Muchos investigadores han puesto sus esfuerzos en el desarrollo de distintos tipos de células solares; sin embargo, un factor importante a tener en cuenta a la hora de fabricar estos dispositivos es la sostenibilidad y la ecoprocresabilidad. Uno de los investigadores que está poniendo mucho ímpetu en la búsqueda de una solución a este problema es el Prof. Michael Grätzel, EPFL, Lausanne, Suiza. Su idea viene de la mano de la fotosíntesis, es decir, el proceso mediante el cual las plantas capturan la luz solar para la conversión del CO₂ en azúcar. Las células solares que originaron la curiosidad por esta idea, células solares sensibilizadas por colorantes, utilizan un colorante para captar la luz del sol, imitando la acción de la clorofila en la hoja verde. El fundamento del proceso se basa en la absorción de la luz solar por el colorante, generando electrones que son transferidos a un semiconductor, el cual los transporta a un circuito externo para la realización del trabajo eléctrico.

Limitaciones asociadas a la eficiencia de conversión de energía de estos dispositivos y recientes investigaciones en el campo han impulsado el desarrollo de otro tipo de células solares, las células solares de perovskita. Este tipo de arquitecturas fotovoltaicas emplean el material híbrido orgánico-inorgánico perovskita para la absorción de la luz solar y materiales orgánicos como transportadores de huecos (HTM). Las ventajas de estas células son múltiples: materias primas abundantes, proceso de fabricación barato, transparencia, flexibilidad y la capacidad de producir energía a partir de la luz ambiente. Su conversión energética actual ronda el 25%.

Teniendo en cuenta que tanto los colorantes habituales como los HTMs son moléculas orgánicas, generalmente hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), el desarrollo y puesta en marcha de nuevas estrategias sintéticas hacia dichos compuestos se presenta como uno de los motores necesarios para actualizar y renovar la industria química actual.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) se sitúan en el punto de mira de los investigadores desde el descubrimiento del grafeno, gracias a su versatilidad y a sus propiedades electrónicas. En este campo, los HAPs dopados, redes extensas policarbonadas con heteroátomos tales como azufre, oxígeno o nitrógeno, que afinan sus propiedades químicas, físicas y supramoleculares, tienen una gran utilidad como semiconductores tipo p- y tipo n- y como materiales fluorescentes en una amplia variedad de dispositivos electrónicos, ya que presentan unas excelentes propiedades electrónicas y optoelectrónicas (Figura 1).

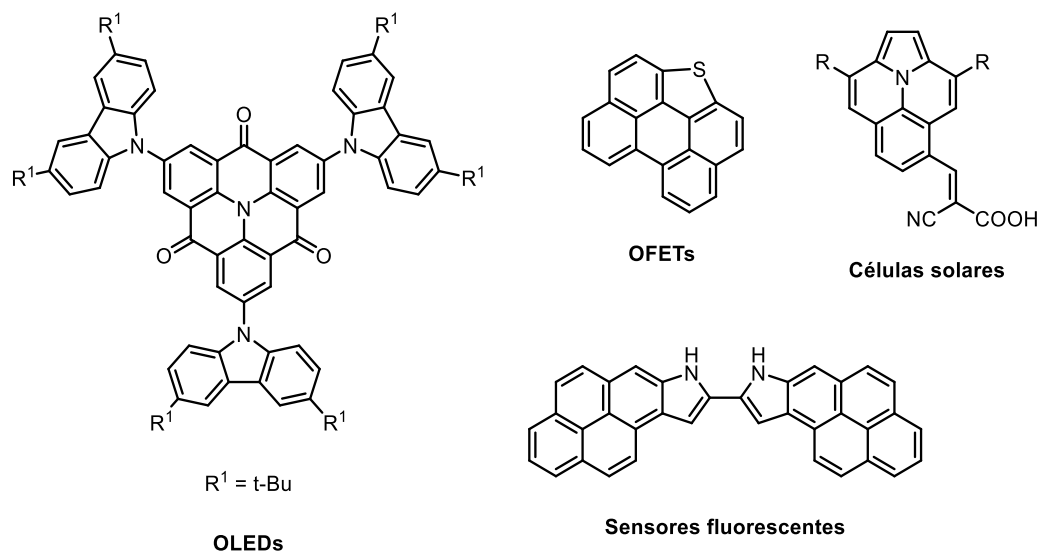


Figura 1. HAPs dopados con aplicaciones en materiales electrónicos.

Sin duda alguna, los HAPs dopados con átomos de nitrógeno son los más abundantes y estudiados, debido a que el tamaño y número de electrones de valencia del nitrógeno son semejantes al carbono, y también a su relativa fácil incorporación en la estructura de los HAPs. En particular, las ullazinas (indolizino[6,5,4,3-*ija*]quinolinas), estructuras que contienen 16 electrones π , isoelectrónicas con el pireno, con un único átomo de nitrógeno en su centro, tienen gran interés como pigmentos orgánicos en células solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs) y como materiales transportadores de huecos en células solares de perovskita (PSCs).

Estos núcleos resultan atractivos ya que pueden ser considerados sistemas donadores-aceptores intramoleculares. Su uso en los dispositivos electrónicos orgánicos radica en las propiedades electrónicas que le confiere el nitrógeno de tipo pirrólico, ilustradas en la formación de una estructura resonante imínica aromática de 14 electrones π de tipo anuleno, que ilustra tanto el fuerte potencial donador como las propiedades de estabilización electrónica (Figura 2).

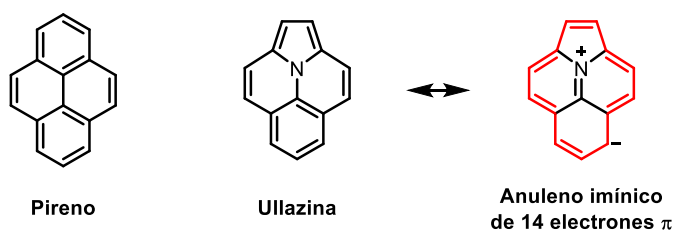
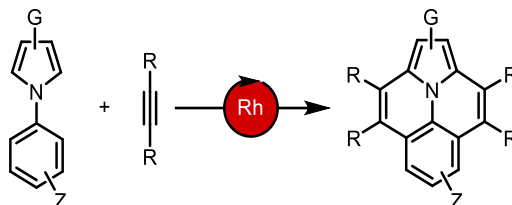


Figura 2. Estructuras del pireno, ullazina, y su forma resonante imínica.

Las metodologías sintéticas empleadas hasta ahora para el acceso a este tipo de compuestos generan cantidades estequiométricas de haluros metálicos o necesitan la prefuncionalización de las sustancias de partida. Por lo tanto, el desarrollo de nuevas metodologías sostenibles para la preparación de estos compuestos resulta de enorme interés, ya que la puesta en marcha de estrategias sintéticas "limpias" y con una generación mínima de residuos son la esencia de la química sostenible. En nuestro grupo de investigación poseemos una amplia experiencia en la síntesis sostenible mediante catálisis organometálica de HAPs dopados con nitrógeno como sales azafluoranténicas o farmacóforos activos como los indoles, isoquinolinas, benzoxazepinas, benzodiazepinas o benzazepinas.

En esta tesis doctoral se describe y desarrolla una nueva ruta sintética de ullazinas mediante una doble anulación oxidante de *N*-arilpirroles con alquinos. La formación de los cuatro enlaces C-C transcurriría mediante una doble funcionalización Csp^2-H catalizada por complejos organometálicos de Rh(III) (Esquema 1).



Esquema 1. Doble anulación oxidante de *N*-arilpirroles con alquinos a ullazinas catalizada por Rh(III).

Para obtener las condiciones óptimas de reacción, se ha llevado a cabo un exhaustivo estudio de los parámetros del proceso tales como la temperatura, el tiempo, concentración, disolventes...etc. Una vez ajustadas las condiciones de la doble anulación oxidante, se realizó un estudio del efecto electrónico de los sustituyentes en el anillo de pirrol, en el anillo aromático y en los alquinos, obteniéndose una quimioteca de ullazinas fruto de las combinaciones de grupos electroattractores y electrodonadores. Además, se ha ampliado dicha quimioteca al poder obtener derivados mono y dibromados de las ullazinas en las posiciones 5 y 7 mediante bromación electrofílica. Este interesante resultado se ha inferido a partir de la observación de una cloración electrofílica mediada por CH_3Cl en la cristalización para difracción de rayos X de una de las ullazinas.

Estas ullazinas bromadas han permitido la obtención de nuevos derivados, mediante reacciones de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira y Suzuki, con sustituyentes comúnmente utilizados en materiales orgánicos con aplicaciones en células solares.

A continuación, se analizaron las propiedades electrónicas y ópticas de las ullazinas derivatizadas mediante los espectros de absorción y emisión y el voltamograma cíclico. Fruto de una colaboración con el grupo del Prof. Nazario Martín, UCM, Madrid, se han enviado al IMDEA las ullazinas con propiedades más prometedoras para su uso como HTMs en células solares de perovskita para efectuar pruebas en dispositivos fotovoltaicos. Los resultados iniciales alcanzados pueden considerarse esperanzadores (PCE = 11%).

En conclusión, en la presente tesis doctoral se ha desarrollado una nueva ruta sintética sostenible a ullazinas mediante una doble anulación oxidante entre *N*-arilpirroles y alquinos (vía activación Csp^2-H) catalizadas por complejos de Rh(III). Con el fin de contribuir al diseño de HTMs más eficientes para células solares de perovskita, se han sintetizado una serie de derivados ullazínicos polisustituidos y se han estudiado sus propiedades optoelectrónicas y electroquímicas. Finalmente, se ha comprobado la eficiencia de las ullazinas más prometedoras mediante la fabricación de las células solares de perovskita.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Abs	absorción
AcOEt	acetato de etilo
ADN	Ácido desoxirribonucleico
Ar	arilo
CIGS	<i>Copper Indium Gallium Selenide Solar Cells</i>
CMD	<i>Concerted Metallation Deprotonation</i>
COSY	<i>Homonuclear Correlation Spectroscopy</i>
Cp*	1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo
d	doblete
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DCE	1,2-dicloroetano
DCM	diclorometano
dd	doble doblete
ddd	doble doble doblete
DDQ	2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DIPA	diisopropilamina
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DSSC	<i>Dye Sensitized Solar Cell</i>
dt	doble triplete
em	emisión
equiv	equivalentes
Et	etilo
ETL	<i>Electron Transporting Layer</i>
FTO	<i>Fluorine-based Titanium Oxide</i>

GD	grupo director
HAP	Hidrocarburo Aromático Policíclico
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
HTL	<i>Hole Transporting Layer</i>
HTM	<i>Hole Transporting Material</i>
ICT	<i>Intramolecular Charge Transfer</i>
ⁱ Pr	isopropilo
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m	multiplete
M ⁺	ion molecular
Me	metilo
MW	<i>microwave</i> (microondas)
NBS	<i>N-bromosuccinimida</i>
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistor</i>
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
OPV	<i>Organic Photovoltaics</i>
OSC	<i>Organic Solar Cells</i>
ox	oxidante
PCE	<i>Power Conversion Efficiency</i>
Ph	fenilo
PSC	<i>Perovskite Solar Cells</i>
QDSC	<i>Quantum Dot Solar Cells</i>
rdto	rendimiento
Rf	factor de retención
RMN	resonancia magnética nuclear

Abreviaturas y acrónimos

s	singlete
SP	sustancia de partida
ta	temperatura ambiente
^t AmylOH	alcohol <i>terc</i> -amílico
^t Bu	<i>terc</i> -butilo
THF	tetrahidrofurano
TMS	trimetilsililo
UV	ultravioleta
VBM	<i>Valence Band Maximun</i>
VC	voltimetría cíclica
Vis	visible

Unidades/símbolos

Å	Angstrom
g	gramo
h	hora
Hz	Hercio
<i>J</i>	constante de acoplamiento
L	litro
M	molar
m/z	relación masa/carga
min	minuto
° C	grados Celsius
ppm	partes por millón
rpm	revoluciones por minuto
s	segundo
δ	desplazamiento químico
ε	absortividad molar
λ	longitud de onda

1 INTRODUCCIÓN

1.1 CÉLULAS SOLARES

La prosperidad de la sociedad humana depende en gran medida de suministros de energía seguros y continuados. El rápido agotamiento de las fuentes de energía no renovables como los combustibles fósiles, el carbón y el gas natural, o la energía nuclear impulsan la búsqueda de una forma de energía más sostenible. Para abordar este problema, energías renovables como la eólica, la hidroeléctrica, la solar, la biomasa o la geotérmica han acaparado gran atención en las últimas décadas.

Entre ellas, la energía solar proporciona una solución prometedora y viable al incremento de la demanda energética global. Las células solares permiten la generación de energía eléctrica a partir de la fuente de energía más potente disponible en nuestro planeta, el Sol. En estos sistemas, el proceso de fotoexcitación se basa en la producción de electrones a partir de la interacción con la luz solar para generar electricidad. Sin embargo, una limitación existente en los dispositivos fotovoltaicos está relacionada con las pérdidas de transmisión, termalización y recombinación,¹ las cuales disminuyen la eficiencia general de la célula.² Los investigadores de todo el mundo siguen trabajando en la tecnología de las células solares para optimizar su diseño, tratando las causas de su bajo rendimiento, lo que se puede lograr mediante la ingeniería tanto de materiales como de las estructuras de diseño.³

Los avances conseguidos en este campo hacen necesaria la distinción entre las diferentes generaciones de placas fotovoltaicas. Así, la primera generación comprende células solares de silicio mono y policristalinas,⁴ que alcanzaron altas eficiencias; sin embargo, su alto coste de fabricación dificultó su despliegue a gran escala. Esto inspiró la búsqueda de materiales alternativos que fueran rentables y que tuvieran las excelentes propiedades del Silicio. Surgen así las células solares de segunda generación, también denominadas células solares de película fina. Estos dispositivos fotovoltaicos se componen principalmente de silicio amorfo (a-Si), seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS) y telururo de cadmio (CdTe).⁵ Estos materiales de segunda generación resultaron rentables aún a costa de importantes inconvenientes de toxicidad, inestabilidad y baja eficiencia,⁶ lo que dificultó su aplicabilidad a gran escala. Con el paso del tiempo se fueron produciendo avances en la tecnología fotovoltaica, lo que propició otra evolución en este campo con el descubrimiento de las células solares de tercera generación. Estas ofrecen una serie de variables de diseño, incluyendo células solares sensibilizadas por colorante (DSSC), células solares sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSC), células solares orgánicas (OSC) y células solares de perovskita (PSC).⁷ A lo largo de esta tesis y dentro de las células solares de tercera generación, se estudiarán aspectos como el diseño y funcionamiento de las células solares sensibilizadas por colorante, así como las basadas en perovskita.

1.1.1 Células solares sensibilizadas por colorante (DSSC)

Debido a su bajo coste de fabricación y a un proceso de síntesis respetuoso con el medio ambiente, las células solares sensibilizadas por colorante (DSSCs)⁸ son consideradas como una alternativa prometedora al mercado fotovoltaico tradicional.

Estos dispositivos están formados por módulos delgados, ligeros y flexibles que permiten su implementación en superficies curvas ampliando el rango de aplicaciones. El montaje típico

de una DSSC consta de un cristal transparente conductor, un semiconductor (TiO_2), un fotosensibilizador (tinte orgánico adsorbido químicamente en la superficie del semiconductor), un electrolito para regenerar las especies excitadas y un contraelectrodo (Pt) (Figura 3a).⁹

El principio de operación de estos dispositivos se basa en la captura de los fotones de la radiación solar por el colorante. A continuación, el tinte es excitado y promociona un electrón a la banda de conducción del semiconductor. Este electrón es transportado a un circuito externo hacia el contraelectrodo, el cuál transfiere el electrón al electrolito para regenerar el colorante (Figura 3b).

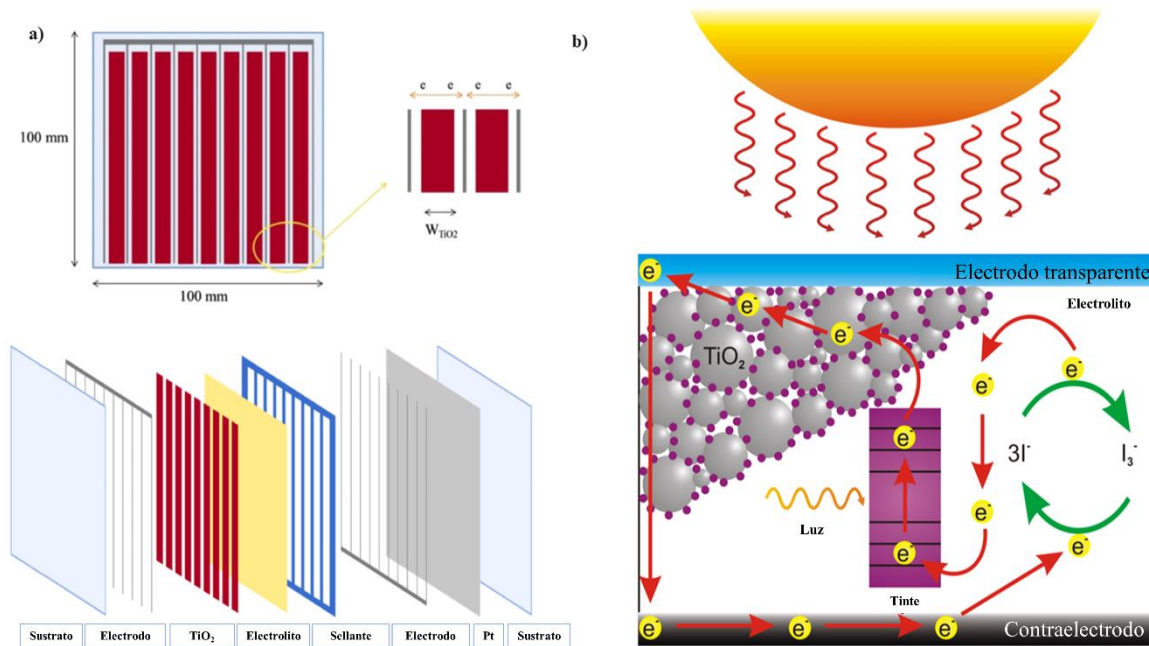


Figura 3. a) Diseño estructural de un módulo de DSSC (imagen reproducida de la referencia 9 con permiso copyright). b) Funcionamiento de un dispositivo DSSC (imagen reproducida de la Wikipedia con permiso copyright).

Como una de las partes cruciales en las células solares sensibilizadas por colorantes, los fotosensibilizadores deben de cumplir una serie de características:¹⁰

- (1) El espectro de absorción del colorante debe cubrir la región visible y parte del infrarrojo cercano (400-700 nm).
- (2) El tinte empleado debe tener grupos de anclaje ($-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, etc.) para permanecer fuertemente enlazado en la superficie del semiconductor.
- (3) Para que el proceso de transferencia electrónica entre el tinte y el semiconductor sea considerado eficiente, el estado excitado del fotosensibilizador debe ser más alto en energía que la banda de conducción del semiconductor tipo n (DSSCs tipo n); por su parte, en las DSSCs tipo p, el HOMO del fotosensibilizador debe poseer un potencial más positivo que la banda de valencia del semiconductor tipo p (Figura 4a).
- (4) Para la regeneración del colorante, su nivel de estado excitado tiene que ser más positivo que el potencial redox del electrolito (Figura 4b).
- (5) La agregación desfavorable del tinte en la superficie del semiconductor debe evitarse mediante la optimización de la estructura del tinte o mediante la adición de coadsorbentes.

- (6) El fotosensibilizador debe ser fotoestable, es decir, no debe reaccionar químicamente ni degradarse bajo la exposición prolongada a la luz solar. También es necesaria su estabilidad térmica y electroquímica.

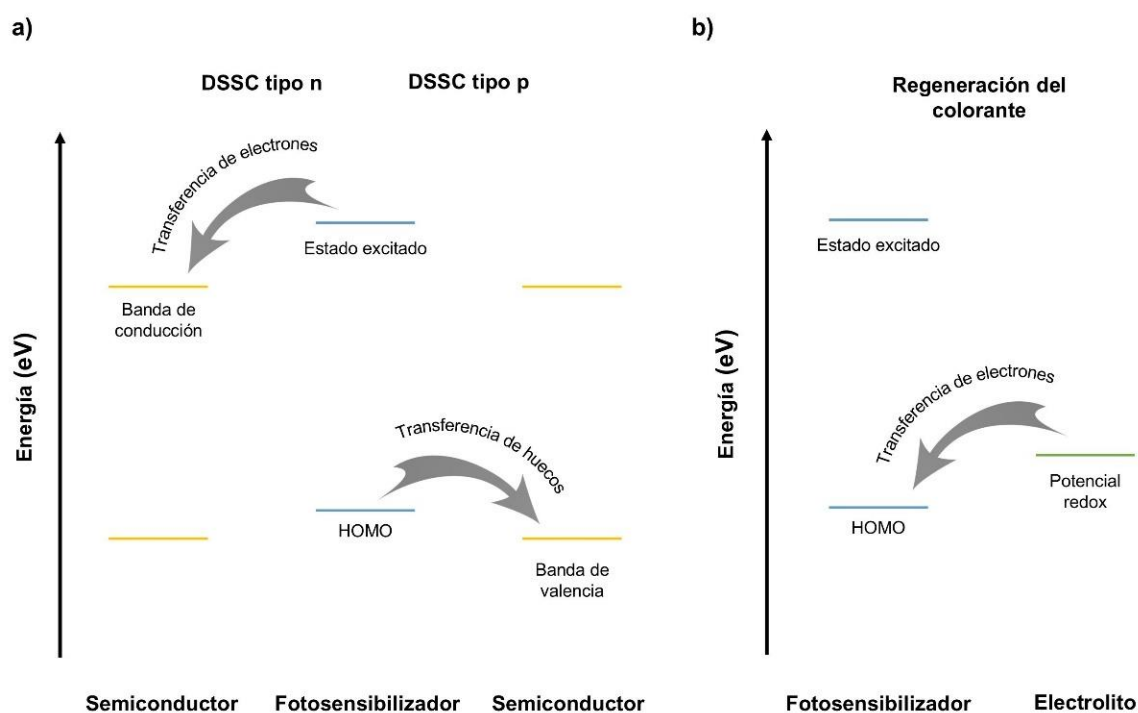


Figura 4. a) Transferencia electrónica entre el tinte y el semiconductor en DSSCs tipo n y p. b) Proceso de regeneración del tinte con el electrolito.

1.1.2 Células solares de perovskita (PSC)

Al igual que las DSSC, las células solares de perovskita (PSCs) se consideran células solares de tercera generación que, recientemente, han acaparado mucha atención en el ámbito científico e industrial por su gran potencial en cuanto a su aplicación a gran escala.¹¹ Las PSCs muestran mayores ventajas y características superiores a los otros tipos de dispositivos fotovoltaicos de tercera generación.

Una arquitectura simple, la perovskita, y buenas eficiencias de conversión de energía (PCEs) han consagrado a las células solares de perovskita como una prometedora alternativa en los dispositivos fotovoltaicos delgados.¹² Las perovskitas poseen propiedades optoelectrónicas excelentes como una buena absorción de luz,¹³ largas longitudes de difusión de electrones y huecos,¹⁴ o alta movilidad de portadores de carga.¹⁵ Además, la perovskita es un material muy versátil ya que sus propiedades pueden ser ampliamente modificadas mediante sustitución aniónica o catiónica.¹⁶

El diseño de las PSCs implica la consideración de varios tipos de perovskita, teniendo en cuenta su composición, sus propiedades estructurales y las interacciones dentro de la célula.¹⁷ Las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas del tipo MAPbI_3 (yoduro de plomo y metilamonio) o FAPbI_3 (yoduro de plomo y formamidinio) son las más populares debido a sus altas eficiencias, pero presentan problemas de estabilidad a largo plazo ya que el metilamonio y el formamidinio son particularmente susceptibles a la degradación. Los materiales del tipo inorgánico (CsPbI_3 o CsPbBr_3) ofrecen mejor estabilidad térmica en comparación a las híbridas

por no poseer componentes orgánicos volátiles; sin embargo, presentan inestabilidad de fase en condiciones ambientales. Otros ejemplos impulsados por motivos medioambientales exploran alternativas a las perovskitas basadas en plomo, incluyendo materiales como Sn, Bi o Sb, metales que parecen prometedores pero que generalmente presentan bajas eficiencias y problemas de estabilidad similares a sus homólogos de Pb. Por lo tanto, la elección y el diseño del material de perovskita en las PSCs resultan cruciales para la optimización de la eficiencia y de la estabilidad.¹⁸ Durante la última década, la eficiencia de estos dispositivos se ha incrementado hasta un PCE del 25% con las perovskitas híbridas.¹⁹

La ingeniería típica de una célula solar de perovskita está compuesta por un ánodo metálico (ITO), un material transportador de huecos (HTL o HTM), la perovskita, un semiconductor transportador de electrones (ETL o ETM) y un cátodo transparente (electrodo). De acuerdo con la localización física de la capa transportadora de electrones y del material transportador de huecos, estos dispositivos se dividen en estructuras n-i-p (convencional) y p-i-n (invertido) (Figura 5).²⁰

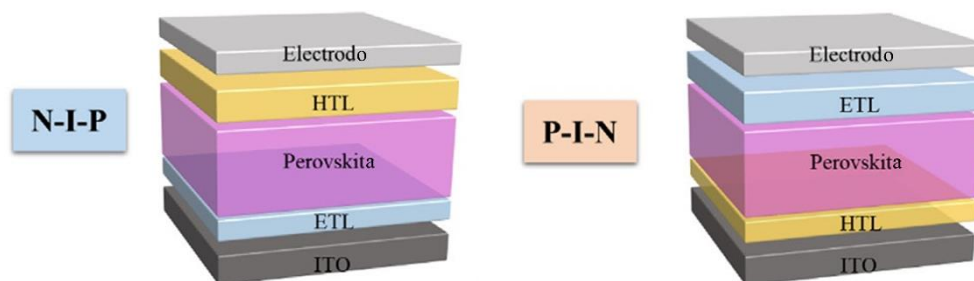


Figura 5. Arquitectura del dispositivo fotovoltaico tipo PSC (imagen reproducida de la referencia 22 con permiso copyright).

El funcionamiento de la perovskita es muy similar al del colorante en la anteriormente comentada DSSC. La perovskita es sometida a fotoexcitación mediante la absorción de luz, generando electrones y huecos. Los electrones son selectivamente recogidos por el material transportador de electrones (ETL o ETM) tipo n, mientras que los huecos son recogidos por el material transportador de huecos (HTL o HTM) tipo p. Los electrones fluyen a través del circuito externo para alcanzar la capa tipo p y combinarse con los huecos (Figura 6).²¹

A diferencia de las DSSCs, estudios recientes han demostrado que los electrones y los huecos pueden ser transportados a través de la propia capa de perovskita, sin necesidad de la presencia de ningún semiconductor. Este hecho permite diferenciar el funcionamiento de una célula solar de perovskita de un mecanismo de sensibilización.²²

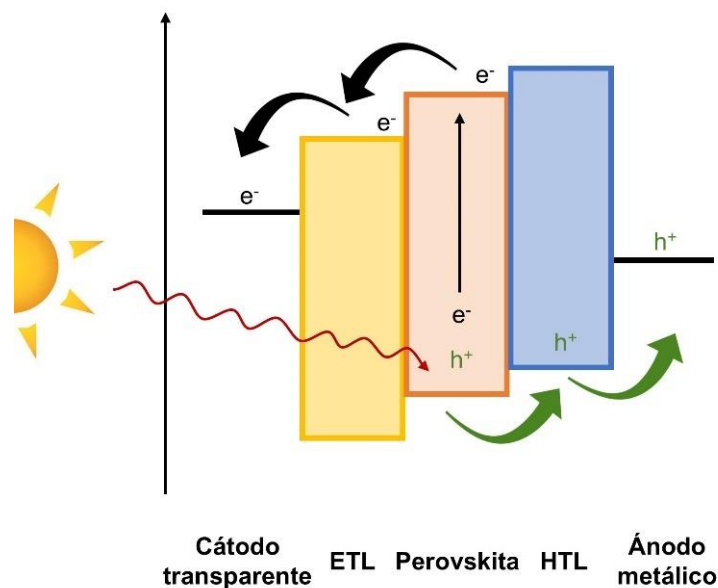


Figura 6. Funcionamiento esquemático de un dispositivo PSC (imagen reproducida de la referencia 20 con permiso copyright).

Dado que el papel central de los HTMs es transportar huecos y simultáneamente bloquear electrones en las interfaces, el diseño de los compuestos transportadores de huecos necesita cumplir unas características específicas:²³

- (1) Alineación adecuada de los niveles de energía, lo que significa que el HOMO del HTM debe ser más alto en energía que el nivel máximo de la banda de valencia (VBM) de la perovskita para así aumentar la extracción de huecos y minimizar las pérdidas de energía en las interfaces; al mismo tiempo, el LUMO debe ser lo suficientemente alto como para bloquear los electrones y así suprimir la recombinación de carga (Figura 7).
- (2) Alta movilidad de cargas y conductividad.
- (3) Alta estabilidad química y térmica.
- (4) Formación de una película uniforme, libre de defectos y con una buena capacidad de adherencia en la superficie a depositar.
- (5) Propiedades adicionales interfaciales, como pasivación de defectos inducida por ciertos grupos químicos.
- (6) Producción de bajo coste y ecoprocesabilidad, es decir, el material debe ser producido, utilizado y reciclado de manera respetuosa con el medio ambiente.
- (7) Alta transparencia para evitar las pérdidas de los fotones incidentes.
- (8) Solubilidad ortogonal con la perovskita para evitar la disolución del HTM en la perovskita durante la formación de la película.



Figura 7. Diagrama energético de los niveles de energía de los HTM y la perovskita para una buena extracción de huecos desde la perovskita al HTM y evitar la recombinación de carga bloqueando el paso de los electrones al HTM.

Además de estos criterios generales, las diferentes arquitecturas del dispositivo pueden requerir características específicas para los HTMs. En diseños tipo n-i-p, estos sistemas deben poseer la capacidad de proteger la capa de perovskita del ambiente externo, por lo que se necesita una buena hidrofobicidad y alta compacidad, además de la formación de una película delgada que recubra la perovskita por completo siendo, generalmente, el espesor de la HTL en n-i-p mayor que en la p-i-n.²⁴

En este ámbito, las moléculas orgánicas muestran propiedades prometedoras para su aplicación como HTMs. Tanto polímeros como pequeñas moléculas pueden aplicarse en este tipo de dispositivos; sin embargo, los polímeros presentan problemas debido a su alta diversidad de pesos moleculares y a las estructuras químicas poco definidas, provocando la baja reproducibilidad de las propiedades del material y de la fabricación del dispositivo. Así, los HTMs basados en pequeñas moléculas orgánicas, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), captan gran atención en la comunidad investigadora de células solares por poseer numerosas ventajas como estructuras bien definidas, peso molecular preciso y síntesis directa.²⁵

Cabe destacar que uno de los inconvenientes a tener en cuenta es la relativa baja movilidad de carga de las moléculas orgánicas debido al desorden molecular del empaquetamiento, funciones de onda deslocalizadas y fuerte energía de unión de excitones.²⁶ Afortunadamente, el dopaje es una estrategia efectiva para mejorar la conductividad. Los principios básicos del dopaje en semiconductores orgánicos es la generación de electrones y huecos en los compuestos orgánicos.²⁷ Específicamente, el dopaje tipo p es generalmente utilizado para los HTMs involucrados en la transferencia de electrones desde el HOMO al dopante tipo p para la inducción de la movilidad de cargas.²⁸ Típicamente este dopaje se corresponde con la oxidación química y reacciones redox, que facilitan el transporte de cargas vía mecanismo de salto (“hopping”).²⁹

Los aditivos más usados en el proceso de dopaje de los HTMs en PSCs son sales de litio y cobalto, junto con 4-*terc*-butil piridina (Figura 8).²³

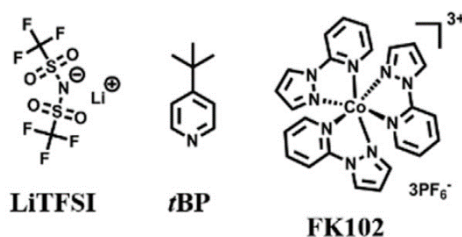


Figura 8. Estructuras de los dopantes más comunes (imagen reproducida de la referencia 22 con permiso copyright).

Uno de los HTMs reconocido como el más representativo en las células solares de perovskita es el Spiro-OMeTAD (Figura 9). Actualmente, con los mecanismos de dopaje comentados, este compuesto es la referencia de mayor eficiencia, logrando PCEs del 25%.³⁰

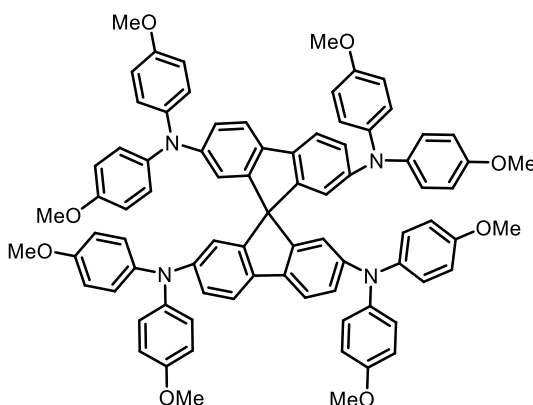


Figura 9. Estructura del Spiro-OMeTAD.

Sin embargo, la síntesis de este compuesto es tediosa, con un rendimiento global moderado y un gran número de pasos sintéticos.³¹ Por lo tanto, el descubrimiento y desarrollo de moléculas alternativas con bajos costes de fabricación y el estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) aplicables en células solares orgánicas resulta de particular interés.³²

1.2 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPs) EN CÉLULAS SOLARES ORGÁNICAS

Los HAPs pueden considerarse fragmentos de grafeno³³ bien definidos, estando formados por dos o más anillos de benceno fusionados (bencenoides), o por algún anillo diferente del benceno (no bencenoides). Se caracterizan por poseer átomos de carbono Csp^2 e hidrógeno (Figura 10).

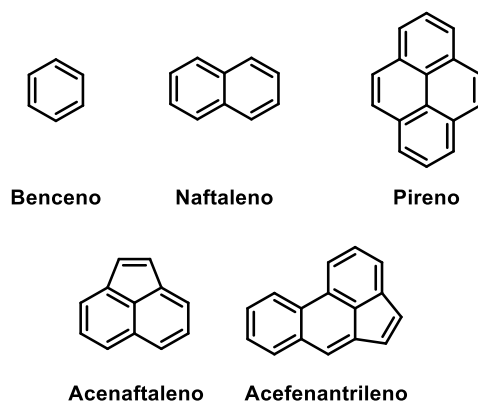


Figura 10. Ejemplos de HAPs bencenoides y no bencenoides.

Entre sus ventajas para la aplicación en células solares orgánicas destacan su estabilidad química y térmica debido al alto contenido en carbono (con o sin heteroátomos), conjugación extendida, conformación plana que proporciona fuertes interacciones moleculares en estado sólido y la posibilidad de modular el band gap mediante la organización topológica de los átomos de carbono, especialmente en la *periferia*.³²

La *periferia* del sistema policíclico influye en su band gap y estabilización debido a la forma en que los electrones π se deslocalizan y cómo se distribuyen las energías de resonancia de la estructura. Pueden distinguirse periferias tipo *zig-zag*, como en el tetraceno, que tienen dobles enlaces alternados y presentan una baja energía de estabilización por resonancia debido al menor solapamiento de los orbitales π . Esto provoca que la energía de los electrones π sea relativamente alta y, consecuentemente, que la energía necesaria para saltar al estado de conducción (band gap) sea menor. Así, un menor band gap implica una mayor reactividad química y menor estabilidad térmica. Por el contrario, las periferias tipo *silla*, como en el criseno, presentan una alta estabilización debido a un mayor grado de conjugación de los enlaces π , lo que permite una mayor deslocalización electrónica. Esta deslocalización reduce la energía total del sistema, haciendo que estos HAPs sean más estables térmicamente y, por ende, menos reactivos. En HAPs más grandes, como el benzonaftocriseno, pueden darse tres tipos de regiones: la *bahía*, la *ensenada* y el *fiordo*. La *bahía* es parte de la periferia tipo *silla* y contribuye a la estabilización de la estructura. La *ensenada* y el *fiordo* son características estructurales que inducen la no-planaridad de los HAPs debido al choque estérico de los hidrógenos, lo que afecta a la estabilidad y las propiedades electrónicas de los HAPs (Figura 11).³⁴

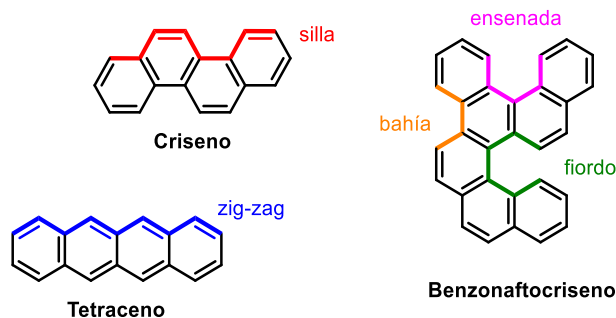


Figura 11. Regiones periféricas en arenos policíclicos.

La estabilidad y reactividad de los HAPs ha sido explicada mediante diferentes aproximaciones teóricas. Mediante la teoría de orbitales moleculares de Hückel,³⁵ se propone que los sistemas sean considerados aromáticos cuando posean $4n+2$ electrones π deslocalizados y antiaromáticos si contienen $4n$ electrones π . Por otra parte, sobre la base de la localización de los sextetes aromáticos, es decir, sistemas formados por tres dobles enlaces conjugados contenidos en un anillo de seis miembros y representados por un círculo inscrito en el anillo, Clar³⁶ estableció que la estructura más estable es aquella que posee un mayor número de electrones π como sextetes. De acuerdo con la regla de Clar, los sextetes de electrones π se asocian a un grado importante de deslocalización electrónica y a una estabilización aromática particularmente fuerte, mientras que los enlaces no incluidos en un sextete- π están más localizados y corresponden a las posiciones más reactivas del sistema policíclico. Esta regla también permite comparar la estabilidad de dos especies isoméricas, siendo más estable aquella cuya forma resonante más representativa contiene más sextetes de Clar.³⁷ Como ejemplos de esta regla, el tetraceno presenta un sextete y el trifenileno tres en su forma resonante más representativa, lo cual se asocia con la especial estabilidad de este compuesto (Figura 12).

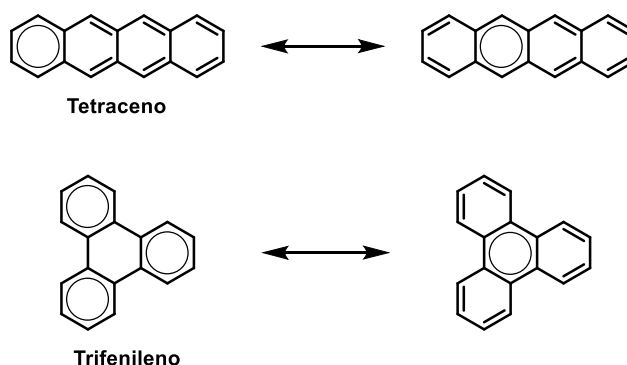


Figura 12. Estructuras de Clar del tetraceno y el trifenileno.

Teniendo en cuenta estas propiedades referentes a la periferia y la aromaticidad de los HAPs, aquellos con fuerte carácter aceno, lineales y con periferia zig-zag, son particularmente interesantes en el campo de las células solares orgánicas ya que normalmente poseen valores de band gap bajos debido al pequeño número de sextetes de Clar en su estructura.³⁸ Sin embargo, si se incrementa el tamaño de un aceno (del naftaleno al tetraceno y al pentaceno) mediante la anulación lineal, no se añaden sextetes de Clar a la estructura, haciéndola cada vez más inestable al aumentar el número de bencenos fusionados, generando un carácter de dirradical que puede oxidarse en condiciones ambientales, lo que dificulta su posible aplicación en células solares (Figura 13).³⁹

Una solución a esta inestabilidad radica en la fusión lateral de los acenos, manteniendo la proporción de sextetes de Clar y la periferia zig-zag. Por ejemplo, desde el antraceno al antantreno se mantiene la relación de sextetes de Clar (1/3 y 2/6), mientras que se incrementa la conjugación de forma significativa. Además, a diferencia de los acenos lineales, las formas mesoméricas de los acenos fusionados lateralmente, no forman sextetes de Clar adicionales, por lo que no exhiben un carácter de dirradical significativo (Figura 13).³²

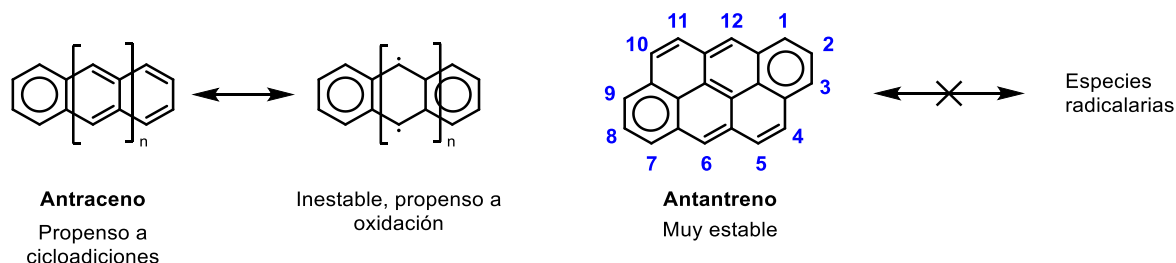


Figura 13. Formas mesoméricas de los acenos y fusión lateral de acenos mostrando la diferente estabilidad (imagen reproducida de la referencia 30 con permiso copyright).

A pesar de que los valores de band gap no son tan bajos como en los acenos lineales, los acenos fusionados lateralmente con periferia *zig-zag* (zHAPs) representan una alternativa prometedora en términos de estabilidad, absorbiendo la luz en el espectro visible de forma eficiente, con interacciones moleculares fuertes y, en algunos casos, altos valores de movilidad de carga.

Entre la diversidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos, un ejemplo destacado dentro de este tipo de zHAPs con propiedades únicas, que ha inspirado a muchos investigadores desde diversas áreas científicas, es el pireno (C₁₆H₁₀). Este compuesto se puede considerar un naftaleno lateralmente fusionado con periferia *zig-zag*, por lo que presenta características estructurales prometedoras para su aplicación en células solares orgánicas (Figura 14).⁴⁰

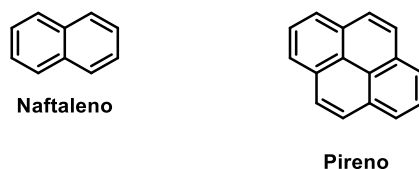
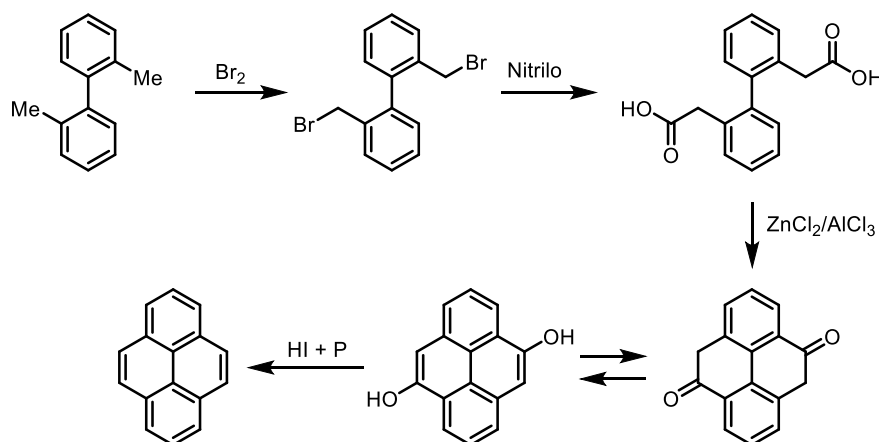


Figura 14. Estructuras del naftaleno y del pireno.

1.2.1 Pireno

El pireno es un hidrocarburo aromático policíclico pequeño formado por cuatro bencenos fusionados, descubierto por Laurent en 1837 como parte del residuo de la destilación destructiva del alquitrán de hulla.⁴¹ El nombre pireno, “fuego” en griego, fue atribuido por el propio descubridor debido a la idea de que se obtenía frecuentemente a través de la reacción de sustancias orgánicas con el fuego. El aislamiento de este compuesto, empleando disulfuro de carbono, en forma de placas amarillas ha sido descrito por Gräbe en 1871.⁴² Este compuesto también se forma en la pirólisis de acetileno e hidrógeno⁴³ o mediante la destilación de compuestos orgánicos específicos en presencia de Zn.⁴⁴ Décadas después, Weitzenböck logró la primera síntesis de pireno a partir de o,o'-bitolilo (Esquema 2),⁴⁵ y en los años siguientes se desarrollaron varios métodos de síntesis adicionales. La modernización de estos procesos

permitió la producción comercial de pireno y otros hidrocarburos aromáticos policíclicos en grandes cantidades.



Esquema 2. Síntesis de pireno de Weitzenböck.

El pireno se utilizó inicialmente en la preparación de varios derivados, como la pirantrona, para la industria de colorantes sintéticos. Posteriormente, en 1954, Förster y Kasper observaron la formación de excímeros intermoleculares en una disolución de pireno.⁴⁶ La formación de estos excímeros, en combinación con los estados excitados estables, rendimientos cuánticos altos,⁴⁷ excelente distinción de la fluorescencia en monómeros y dímeros, y su sensibilidad a los cambios microambientales,⁴⁸ consolidaron al pireno como un estándar en las sondas moleculares microambientales. Gracias a estas propiedades, este núcleo se ha convertido en una de las moléculas orgánicas más estudiadas en términos fotofísicos.⁴⁰

Además de su uso como sonda fluorescente, las interesantes propiedades electrónicas y ópticas del pireno tales como una alta eficiencia fotoluminiscente, una alta movilidad de portadores de carga, o su excelente habilidad de inyección de huecos, han sido aprovechadas para preparar semiconductores orgánicos en ciencia de materiales y electrónica orgánica, haciendo del pireno un núcleo de gran relevancia en la electrónica molecular.⁴⁰

Centrándonos en el ámbito de las células solares orgánicas, por sí solo el pireno posee un band gap bastante alto para ser usado como material recolector de luz. Además, es electrónicamente neutro, por lo que no puede formar parte de un complejo donador-aceptor, que es la estrategia predominante usada para la preparación de materiales orgánicos con bajos valores de band gap. Como resultado, se han realizado numerosos esfuerzos en mejorar/alterar sus propiedades.

Los HAPs que contienen heteroátomos como nitrógeno, azufre, oxígeno, boro,⁴⁹ fósforo⁵⁰ o calcógenos⁵¹ en sus redes hidrocarbonadas son muy atractivos en este ámbito. Su presencia puede modificar la estructura electrónica y, así, afectar a las interacciones intermoleculares debido a sus particulares geometrías moleculares, que permiten modular la solubilidad y morfología. Además, la introducción de heteroátomos en el entramado de los esqueletos de Csp^2 es un método efectivo para el control de las características físicas y químicas intrínsecas, como el band-gap, las propiedades ópticas, y el comportamiento redox.⁵² Estas interesantes características hacen que los HAPs dopados con heteroátomos sean candidatos prometedores para un mejor rendimiento en la electrónica orgánica.⁵³

La estrategia sintética más común para el desarrollo de derivados dopados con heteroátomos de pireno recae en la introducción de varios sustituyentes electroattractores o electrodonadores en las posiciones marcadas (Figura 15).

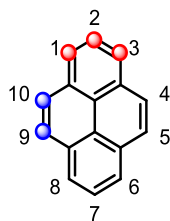


Figura 15. Posiciones de sustitución del pireno.

Algunos ejemplos de materiales semiconductores basados en pireno poseen diferentes heteronúcleos/heteroátomos/grupos tales como tiofenos, para dispositivos electroluminiscentes; tiazinas para electrónica molecular; derivados con N y P para sensores fluorescentes; tioles para la formación de dendrímeros con interesantes propiedades redox aplicables a dispositivos optoelectrónicos; o tioquinoxalinas para la síntesis de materiales discóticos para aplicaciones electrónicas (Figura 16).^{54,40}

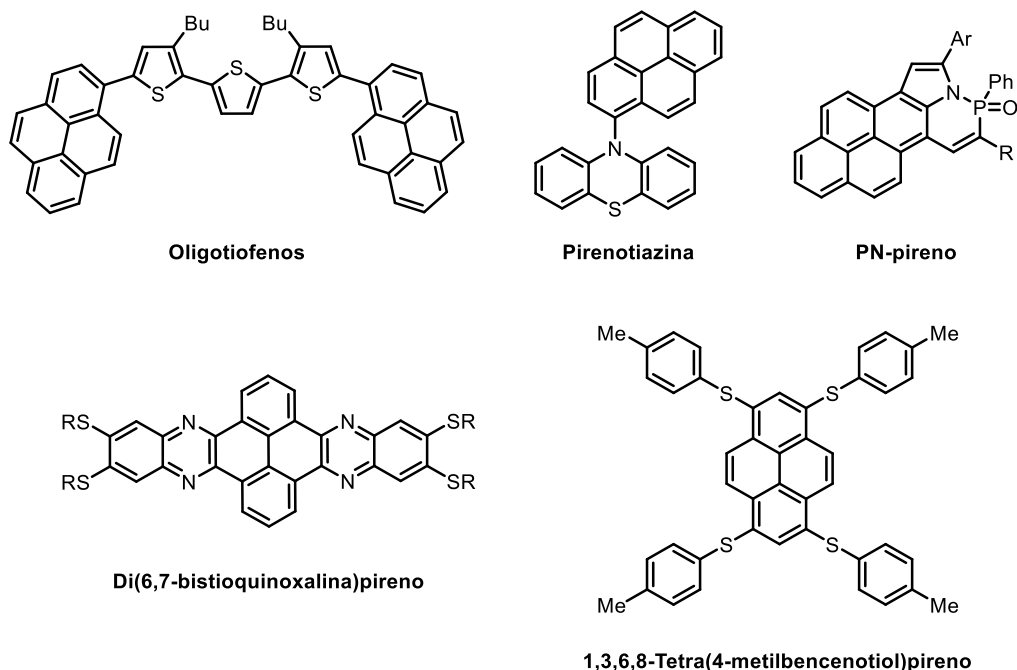


Figura 16. Ejemplos de materiales para electrónica orgánica basados en pireno.

En los derivados de pireno utilizados como material transportador de huecos (HTM) en células solares de perovskita es habitual la presencia de grupos *N,N*-di-*p*-metoxifenilamina en las posiciones 1, 3, 6, 8 del pireno. El papel de estas diarilaminas es el ajuste de las propiedades electrónicas del conductor de huecos. En cualquier caso, se obtuvieron bajas eficiencias con los derivados mono, tri y tetra sustituidos (Figura 17).⁵⁵

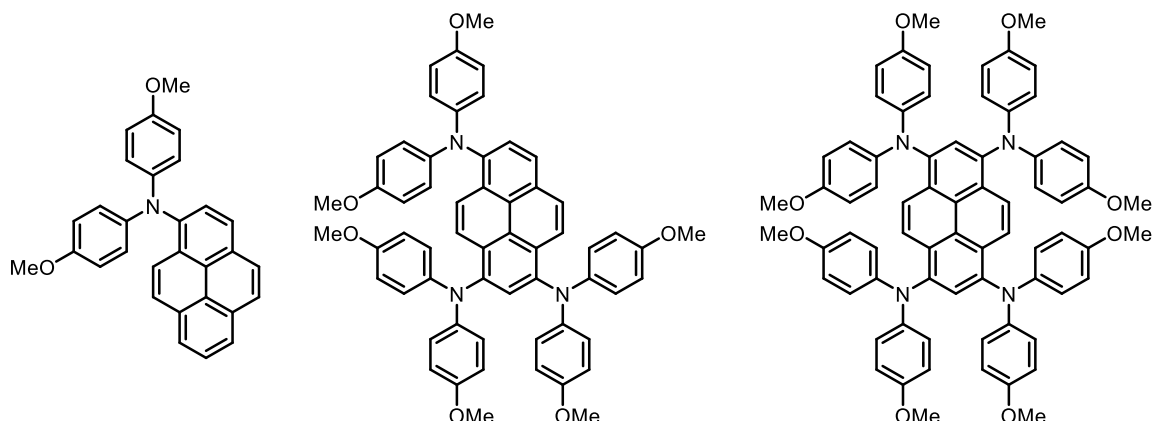


Figura 17. Derivados de pireno con arilaminas como HTMs.

El empleo del nitrógeno como elemento dopante es una elección basada en la disponibilidad de métodos sintéticos, la estabilidad de los sistemas que contienen el heteroátomo y a que su tamaño y número de electrones de valencia es similar al carbono, lo que hace relativamente “fácil” su incorporación a estas estructuras.⁵⁶

Las principales razones por las que el dopaje del grafeno con nitrógeno incrementa su reactividad y mejora el rendimiento de dispositivos son la fuerte electronegatividad del nitrógeno (3,0) en comparación a la del carbono (2,5) y la conjugación entre el par de electrones libre del N y el sistema π del grafeno.⁵⁷ Estas propiedades producen alteraciones en la densidad de carga de los átomos en el esqueleto del grafeno nitrogenado debido a la polarización de los enlaces, efecto ampliamente investigado por el grupo de Cai.⁵⁸

Debido a estas interesantes características, diversos grupos de investigación han centrado sus esfuerzos en el estudio de otros hidrocarburos aromáticos policíclicos dopados con nitrógeno en su núcleo.⁵⁹ En concreto, el análogo isoelectrónico dopado con nitrógeno del pireno, la ullazina, ha sido ampliamente estudiado en el campo de las células solares orgánicas.⁶⁰

1.2.2 Ullazina

Las ullazinas pertenecen a la familia de las ciclazinas. Este término fue propuesto por Boekelheide y colaboradores en el año 1958 cuando describieron la síntesis de la pirrolo[2,1,5-*cd*]indolizina (Figura 18). La palabra ciclacina se emplea para la designación general de “un ciclo conjugado, insaturado y plano, unido a un átomo de nitrógeno interno por tres enlaces covalentes”,⁶¹ lo que conlleva la formación de anulenos planos de diferentes tamaños al unir el sistema conjugado por el átomo central de N. Como resultado, estos núcleos pueden presentar carácter aromático o antiaromático y actuar como modelos para mejorar la comprensión de la aromaticidad.⁶²



Figura 18. Ejemplos de ciclazinas.

Las ullazinas o indolizino[6,5,4,3-*ija*]quinolinas son compuestos isoelectrónicos al pireno al poseer 16 electrones π (Figura 18). Estos compuestos conjugados poseen una estructura resonante aromática de 14 electrones π de tipo anuleno, con una carga positiva separada y centralizada generada por la donación de densidad de carga del nitrógeno contenido en el plano, que ilustra tanto el fuerte potencial donador del par electrónico libre del N (favoreciendo la separación de cargas) como las propiedades de estabilización electrónica. Este estado de separación de cargas puede ser utilizado para promover la transferencia de carga intramolecular (ICT) a bajas energías. Además, en esta transferencia de carga intramolecular, surge un anillo aromático en el estado excitado de la ullazina. Este anillo proaromático piridínico sirve para disminuir la energía necesaria para la ICT mediante la estabilización aromática del estado excitado (Figura 19).⁶³

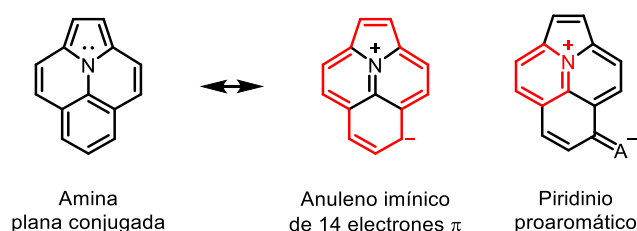


Figura 19. Estructuras resonantes de la ullazina que ilustran la transferencia de carga intramolecular (imagen reproducida de la referencia 61 con permiso copyright).

Estos núcleos pueden ser considerados como sistemas donadores-aceptores intramoleculares. Tanto los estudios de estabilidad de los aniones y cationes radicales, que demuestran su persistencia durante varios días,⁶⁴ como las comparaciones computacionales con el pireno, sugieren que las ullazinas pueden ser buenos candidatos para su incorporación en materiales π -conjugados con aplicaciones optoelectrónicas.^{60a} Específicamente, se componen de un sistema π plano que promueve una fuerte transferencia de carga intramolecular (ICT), debido al nitrógeno pirrólico interno del esqueleto conjugado, con fuertes propiedades tanto electrodonadoras como electroceptoras. Además, poseen múltiples posiciones de sustitución para la ingeniería molecular.

Cálculos DFT de las posiciones de los orbitales HOMO y LUMO sugieren una influencia sustancial debido a la estructura resonante cargada positivamente tipo imina (Figura 19). El HOMO del heterociclo se localiza sobre la periferia del sistema mientras que el LUMO reside en los átomos centrales de nitrógeno y carbono de la imina. La posición central del LUMO de la ullazina contrasta con el del pireno situado en la periferia (Figura 20).^{60a}

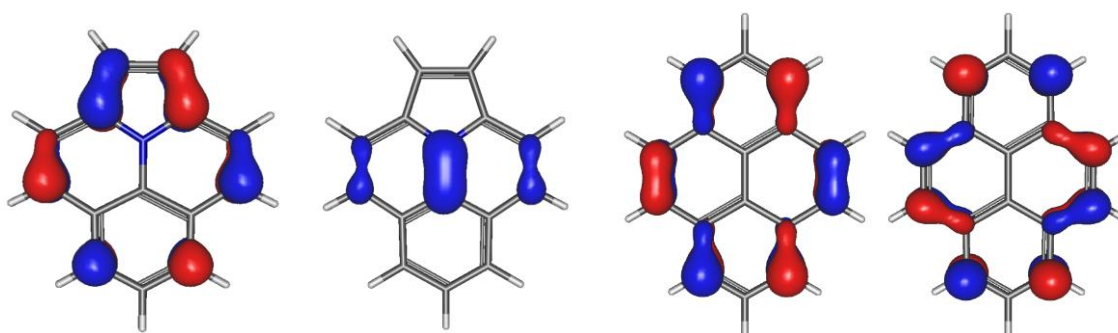


Figura 20. HOMO y LUMO de la ullazina y del pireno (imagen reproducida de la referencia 58a con permiso copyright).

Las excelentes características estructurales de las ullazinas y su factible modulación electrónica mediante la introducción de sustituyentes hacen que estos núcleos se utilicen habitualmente para la ingeniería de fotosensibilizadores y HTMs en la fabricación de células solares. Se han descrito muchos ejemplos de sustitución centrados en la modificación de la banda de transferencia de carga, la extensión de la conjugación de los electrones π , la absorptividad molar, la agregación en estado sólido, propiedades redox...etc. Así, Grätzel y Nazeeruddin han diseñado ullazinas sustituidas para su uso en células solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs) y como material transportador de huecos (HTM) en células solares de perovskita (PSCs) con valores de PCEs del 8,4% y 20,2%, respectivamente (Figura 21).⁶⁰

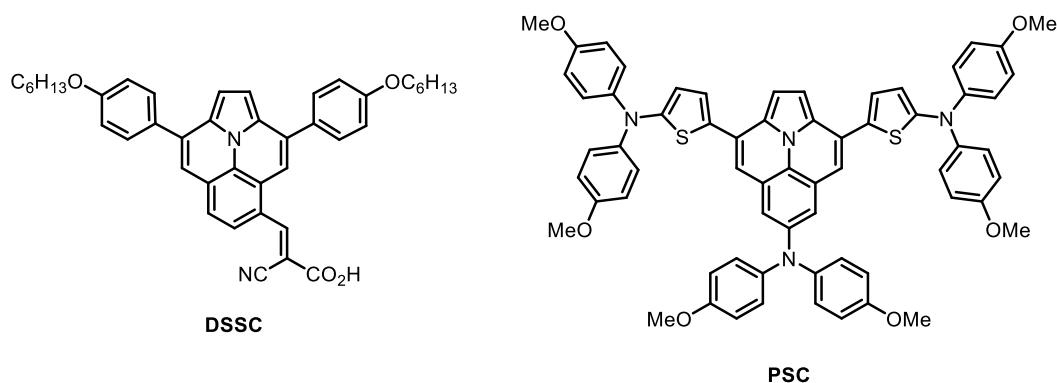
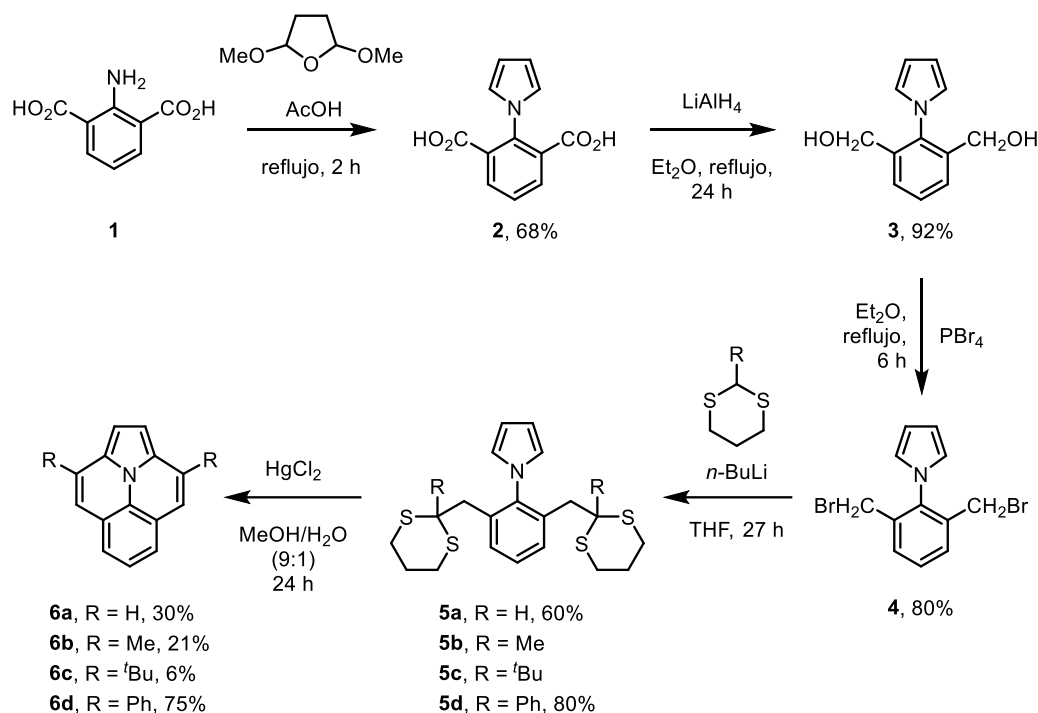


Figura 21. Ejemplos de ullazinas usadas en células solares.

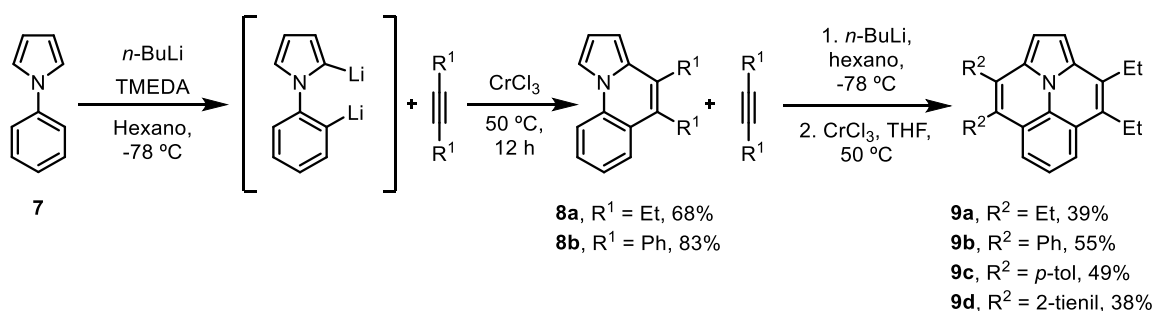
1.2.2.1 Síntesis clásica

La primera síntesis de las ullazinas descrita por Balli y Zeller en el año 1983 se muestra en el Esquema 3.⁶⁵ Comienza con la preparación del núcleo de *N*-arilpirrol **2** mediante la condensación de la amina orto disustituida **1** con el 2,5-dimetoxitetrahydrofurano. Tras la reducción de los ácidos carboxílicos con LiAlH_4 y su posterior conversión en el dibromuro bencílico **4** se utilizó éste como agente alquilante con 1,3-ditianos sustituidos para formar los pirroles ditiánicos **5a-d**. Finalmente, la hidrólisis de los *N*-arilpirroles disustituídos **5** con sales de mercurio como promotores de la doble ciclación intramolecular tipo Friedel-Crafts dio lugar a las ullazinas **6a-d**.



Esquema 3. Síntesis de ullazinas mediante una doble ciclación intramolecular tipo Friedel-Crafts de *N*-arilpirroles disustituídos.

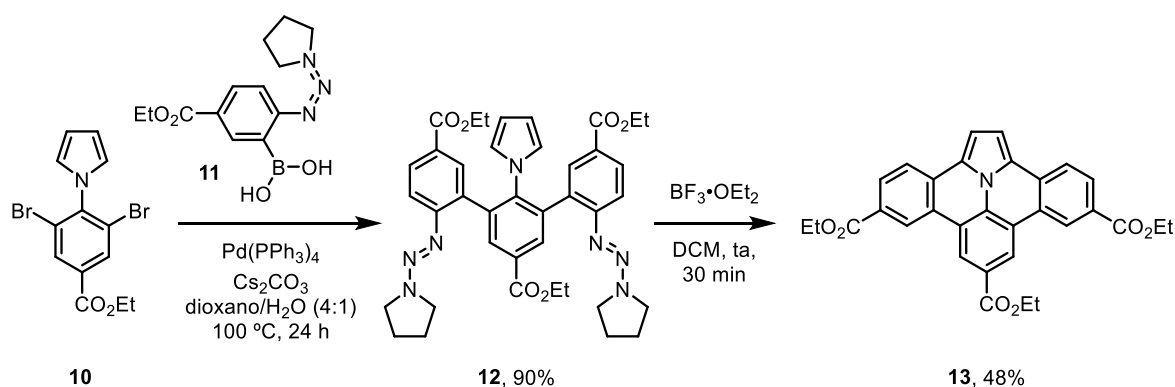
Décadas después, Takahashi y colaboradores describieron la síntesis de ullazinas mediante una doble ciclación intermolecular con alquinos promovida por sales de Cr(III) (Esquema 4). Primeramente, prepararon el derivado dilitiado del 1-fenilpirrol **7** mediante la adición de 2 equiv de *n*-butillitio en presencia de TMEDA. A continuación, el intermedio dilitiado se transformó en la pirroloquinolina **8** correspondiente mediante una ciclación intermolecular en presencia de cantidades estequiométricas de CrCl₃. En un proceso muy novedoso, una litiación en la región bahía de las pirroloquinolinas **8** permitió acceder a las correspondientes ullazinas **9** mediante una segunda ciclación en presencia de sales de Cr(III).⁶⁶



Esquema 4. Síntesis de ullazinas mediante una doble ciclación intermolecular de *N*-arilpirroles con alquinos promovida por sales de Cr(III).

En 2012, Ren y colaboradores, describieron una nueva ruta sintética empleando sales de diazonio en reacciones tipo Friedel-Crafts (Esquema 5). Una vez preparado el *N*-arilpirrol dibromado **10** mediante una condensación Paal-Knorr entre la correspondiente anilina sustituida y el 2,5-dimetoxitetrahidrofurano, se realizó un acoplamiento cruzado tipo Suzuki con el ácido borónico **11** que dio lugar al compuesto clave aril triazeno **12**. Finalmente, una

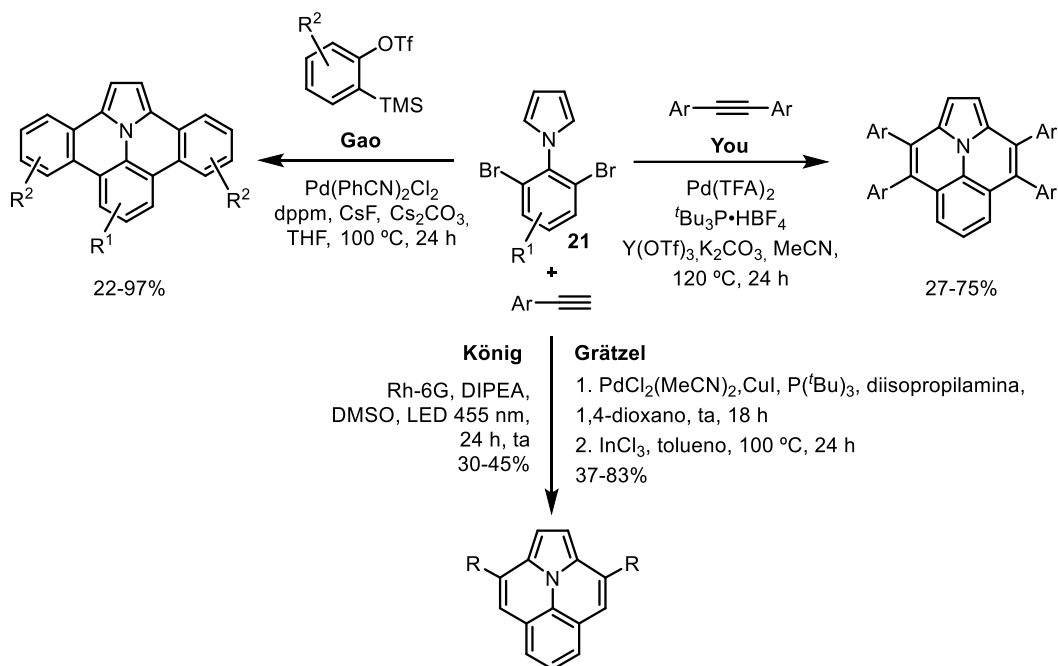
doble ciclación Friedel-Crafts en presencia de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ como ácido de Lewis dio lugar al derivado ullazínico **13**.⁶⁷



Esquema 5. Síntesis de ullazinas mediante una doble ciclación intramolecular tipo Friedel-Crafts con sales de diazonio.

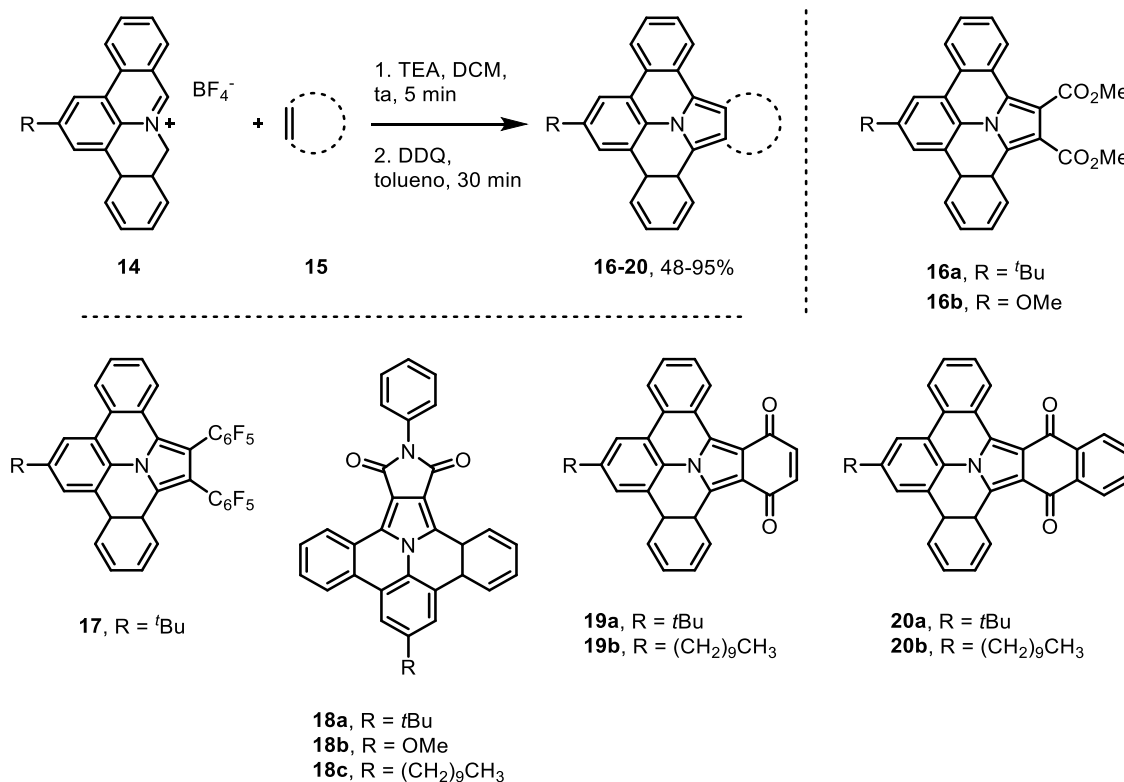
Grätzel y colaboradores describieron una novedosa preparación de ullazinas a través de un proceso tándem que supone la introducción de alquinos mediante reacciones de acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira en el anillo aromático del *N*-fenilpirrol dibromado **21**, seguido de una ciclación en presencia de InCl_3 como ácido de Lewis (Esquema 6).^{60a}

Actualmente, la mayor parte de las metodologías sintéticas descritas para el acceso a ullazinas (azaciclopentafenalenos) se basan en el uso del 1-(2,6-dibromofenil)-1H-pirrol (**21**) como sustancia de partida (Esquema 6). Así, You y colaboradores han descrito una doble anulación con alquinos internos catalizada por Pd.⁶⁸ En el mismo año, König y Ghosh presentaron la arilación directa sobre el *N*-fenilpirrol dibromado **21** con alquinos aromáticos simples mediada por luz azul, utilizando el colorante orgánico rodamina 6G (Rh-6G) como fotocatalizador y *N,N*-diisopropiletilamina (DIPEA) como donador de electrones.⁶⁹ Más recientemente, Gao y colaboradores publicaron la doble anulación del dibromopirrol **21** con arinos, catalizada por Pd.⁷⁰



Esquema 6. Síntesis de ullazinas mediante anulaciones intermoleculares de *N*-arilpirroles dibromados con alquinos y arinos catalizadas por metales.

Por otro lado, Feng y Müllen desarrollaron una versátil estrategia de síntesis de ullazinas fenantridínicas **16-20** basada en cicloadiciones 1,3-dipolares entre los dipolarófilos **15** y los iluros de azometino aromáticos policíclicos (PAMYS) **14**, seguido de una deshidrogenación oxidativa con DDQ (Esquema 7). Así, una gran variedad de núcleos ullazínicos con diferentes propiedades, como sistemas lineales (**16**, **17**), pentacíclicos (**18**) y hexacíclicos (**19**, **20**) pudieron ser preparados.⁷¹



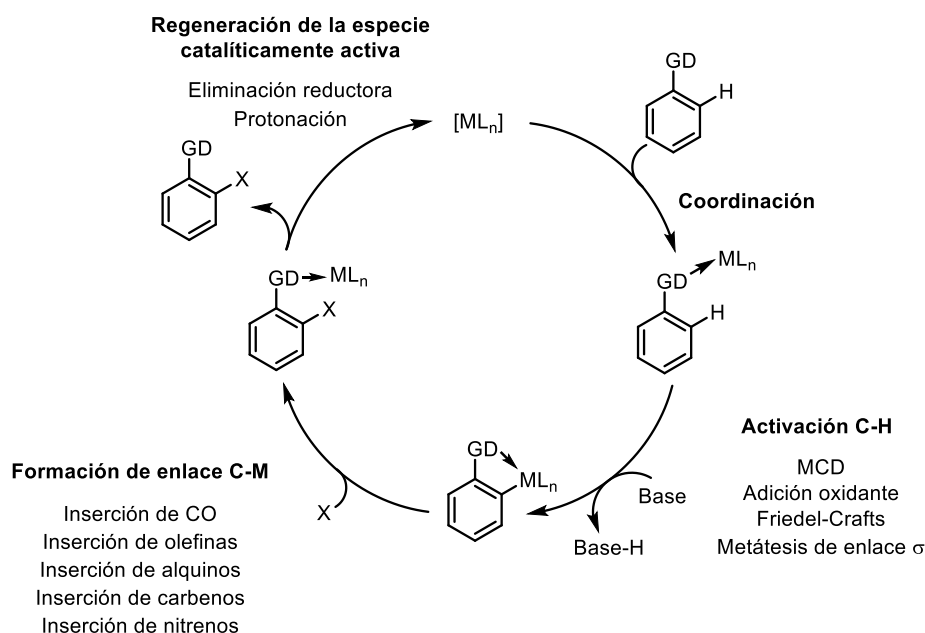
Esquema 7. Síntesis de ullazinas mediante cicloadiciones 1,3-dipolares entre iluros de azometino y dipolarófilos.

Dada la importancia de los núcleos de ullazina en la fabricación de dispositivos usados en células solares, nuevas aproximaciones sintéticas basadas en procesos más sostenibles son altamente demandadas por la comunidad científica. En particular, la activación C-H catalizada por metales es una metodología que es muy útil en la síntesis de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y sus derivados hetero-dopados y debería ser explorada en profundidad.⁷²

1.3 RUTAS SINTÉTICAS SOSTENIBLES DE HAPs N-DOPADOS

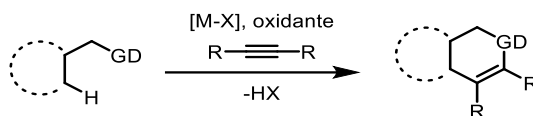
Entre las estrategias sintéticas más modernas y sostenibles de HAPs destaca la funcionalización de enlaces C-H catalizada por complejos de metales de transición (Pd,⁷³ Ru, Rh, Pt, Ir, Cu y Fe).^{74,72} De esta manera se podrían formar nuevos productos sin la previa funcionalización de los sustratos de partida, favoreciendo la economía atómica de la reacción y la mínima generación de residuos en comparación con los métodos clásicos.⁷⁵

Hay que tener en cuenta ciertos factores determinantes a la hora de realizar una transformación química sostenible de activación C-H. El primero de ellos es la baja reactividad de los enlaces Csp²-H (energía de disociación de enlace D₀ ≈ 113,5 Kcal/mol).⁷⁶ El segundo se refiere a la selectividad del proceso, dependiente del número de enlaces Csp²-H que posea la molécula y de cuál o cuáles deben ser activados. Una posibilidad para realizar dicha activación del enlace Csp²-H deseado recae en el uso de grupos directores (GD), que facilitan la aproximación selectiva del metal al enlace Csp²-H que se quiere funcionalizar (Esquema 8).^{77,72}



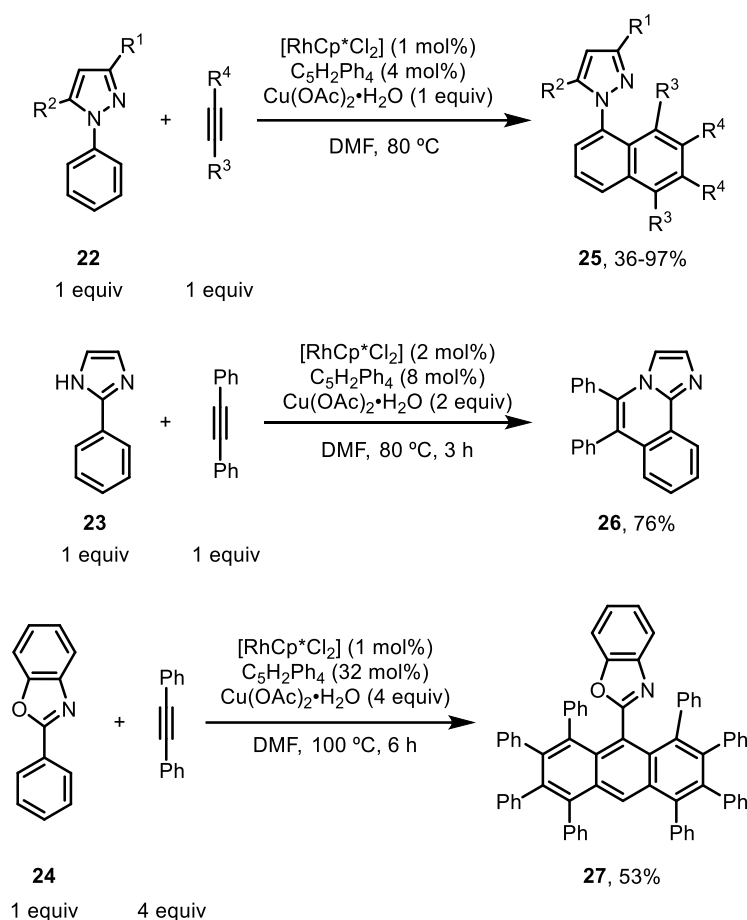
Esquema 8. Diagrama general de funcionalización de enlaces Csp²-H catalizada por metales.

El uso de grupos directores para la funcionalización regioselectiva de los enlaces C-H se ha convertido en una temática de gran importancia en la activación C-H. Por una parte, la elección de un grupo director adecuado que facilite la reactividad intrínseca de ciertos enlaces C-H mediante efectos estéricos y electrónicos.⁷⁸ Por otro lado, la exclusión o incorporación de los grupos directores en las que sin duda destacan aquellas metodologías que incluyen el grupo director en el producto final mediante reacciones de anulación oxidante (cicloadiciones). Éstas consisten en la formación de anillos a través de la formación de enlaces C-C y C-GD entre los sustratos de partida con el grupo director incorporado y agentes acoplantes con carbonos insaturados (Esquema 9).⁷⁹



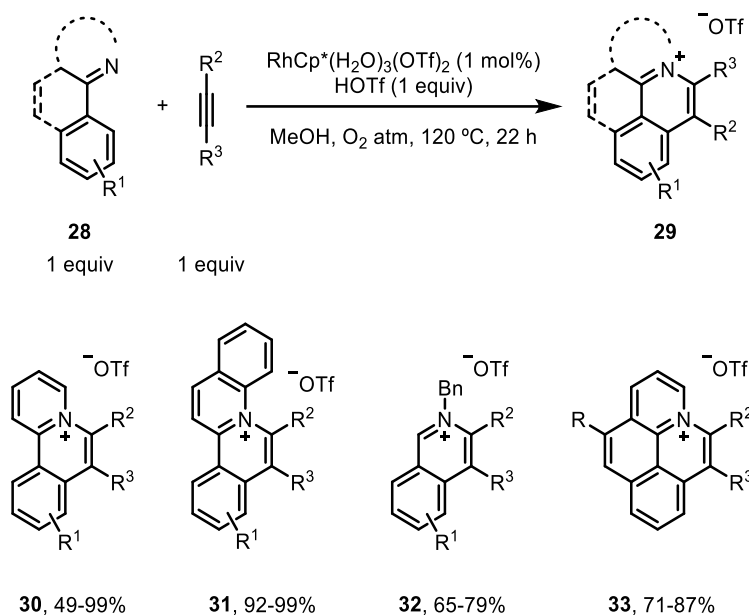
Esquema 9. Esquema general de anulación oxidante mediante activación C-H catalizada por complejos metálicos.

Un ejemplo pionero en el uso de la metodología de funcionalización C-H mediante anulaciones oxidantes para la formación de HAPs nitrogenados ha sido desarrollado por Satoh y Miura en 2008. Demostraron que grupos directores como el pirazol (**22**), imidazol (**23**) u oxazol (**24**) pueden facilitar la reacción con alquinos en presencia de cantidades catalíticas de Rh(III) para la obtención de distintos tipos de HAPs (Esquema 10).⁸⁰



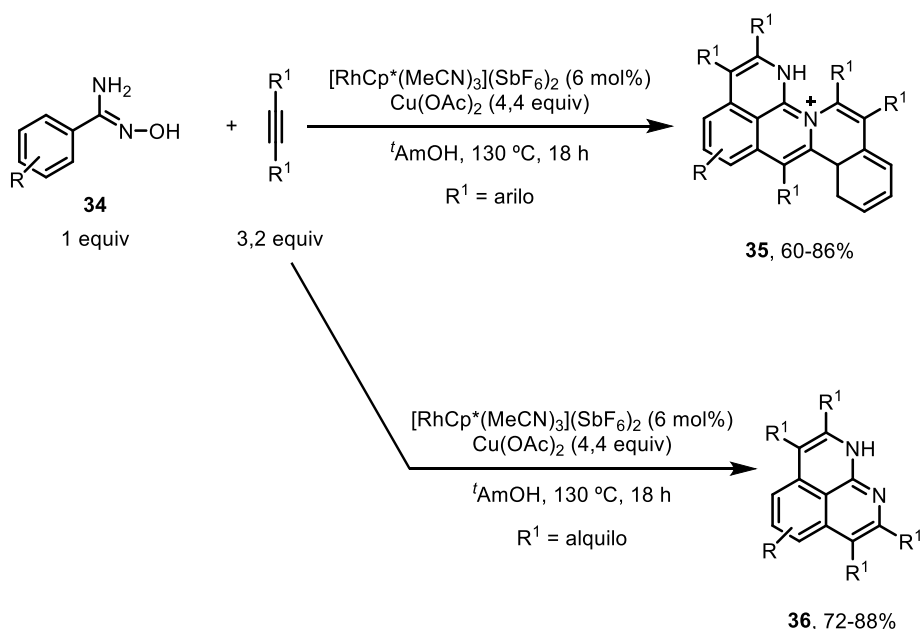
Esquema 10. Naftil- y antrilazoles a partir de anulaciones oxidantes de fenilazoles y alquinos internos catalizadas por Rh(III).

Desde la implementación inicial de esta metodología, diversos grupos de investigación la han utilizado en síntesis de HAPs nitrogenados. Así, en el año 2013, el grupo de Huang desarrolló un sistema catalítico de Rh/O₂ muy eficiente para el acoplamiento oxidante de 2-arilpiridinas con alquinos internos a sales isoquinolínicas, siendo el H₂O el único subproducto de reacción (Esquema 11).⁸¹



Esquema 11. Sistema catalítico Rh/O₂ para la anulación/activación C-H oxidativa.

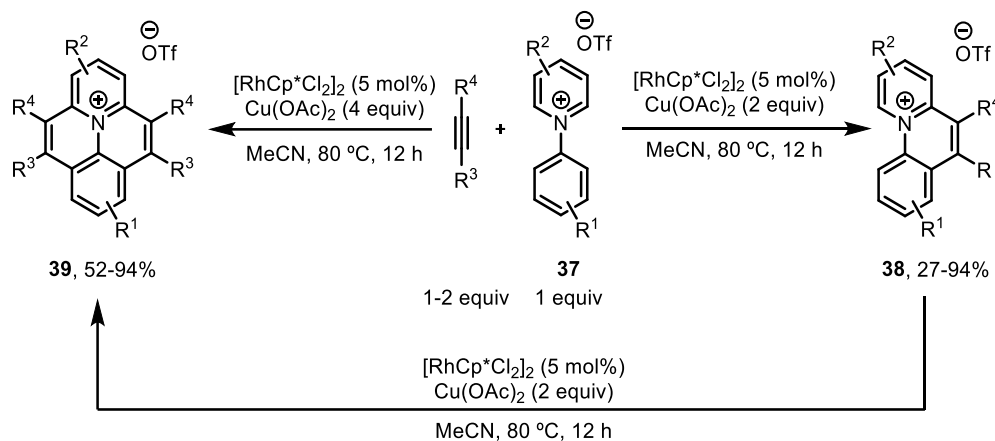
En el año 2014, el grupo de Cheng desarrolló una síntesis eficiente de los diazafenalenos **35** y **36** mediante reacciones de doble y triple funcionalización C-H de las *N*-hidroxibenzamidas **34** catalizadas por complejos de Rh(III). La obtención de los productos de doble o triple funcionalización dependió de la naturaleza del alquino; así, con alquinos aromáticos se obtuvieron los núcleos de benzocriseno **35**, mientras que con alquinos alifáticos se obtuvieron los fenalenos **36** (Esquema 12).⁸²



Esquema 12. Activación/anulación C-H múltiple catalizada por Rh(III).

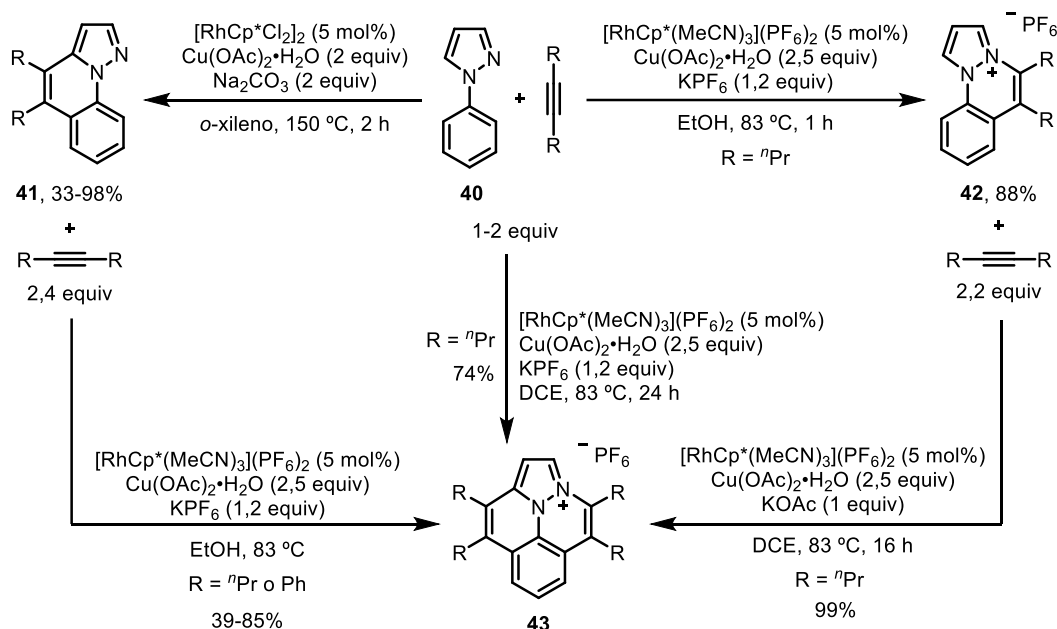
En el año 2016, el grupo de Wang describió una síntesis versátil de sales de quinolinio mediante una simple o doble funcionalización C-H de *N*-arilpiridinos **37** y alquinos catalizadas por complejos de Rh(III). El derivado fenantrénico **38** se formaría a partir de un intermedio

rodacíclico (inicialmente generado mediante una activación C-H dirigida por el ligando piridínico-carbénico) seguido de la inserción del alquino disustituido y eliminación reductora (anulación oxidante [4+2]). Los azapirenos catiónicos **39** se formarían mediante una segunda anulación oxidante [4+2] a partir del derivado fenantrénico **38** o a través de una doble anulación empleando la *N*-arilpiridina **37** como material de partida (Esquema 13).⁸³



Esquema 13. Activación/anulación C-H múltiple de *N*-arilpiridinos con alquinos catalizada por Rh(III).

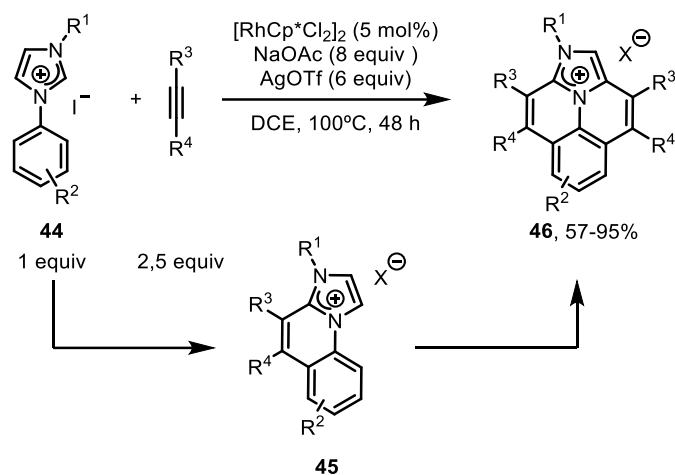
También se describieron síntesis eficientes de sales de pirazolio mediante una simple o doble funcionalización C-H de *N*-fenilpirazol **40** y alquinos catalizadas por complejos de Rh(III). Davies y Macgregor⁸⁴ utilizaron el carácter director del grupo pirazol para acceder a las sales pirazólicas **43** de forma directa (doble funcionalización) o por pasos (dos anulaciones oxidantes consecutivas) (Esquema 14).⁸⁵



Esquema 14. Formación de heterociclos pirazólicos neutros y catiónicos mediante catálisis de Rh(III) selectiva a los disolventes.

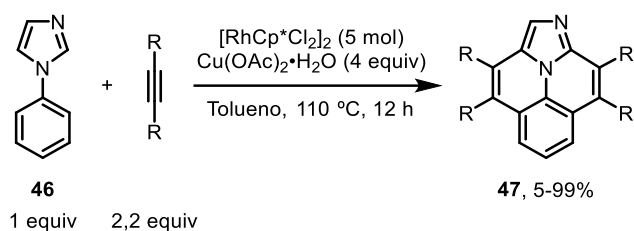
También se estudiaron las funcionalizaciones C-H simples y dobles en núcleos de imidazol. El grupo de Choudhury describió la síntesis de una variedad de sales benzoimidazoquinolizínicas

46 mediante un doble acoplamiento oxidante a través de una doble funcionalización C-H catalizada por complejos de Rh(III) entre sales de *N*-arilimidazolio **44** y alquinos. Según los estudios realizados, la primera activación C-H estaría dirigida por el ligando imidazólico-carbénico, situado entre los dos átomos de nitrógeno, que dio lugar a la sal de imidazolio monociclado **45** (Esquema 15).⁸⁶



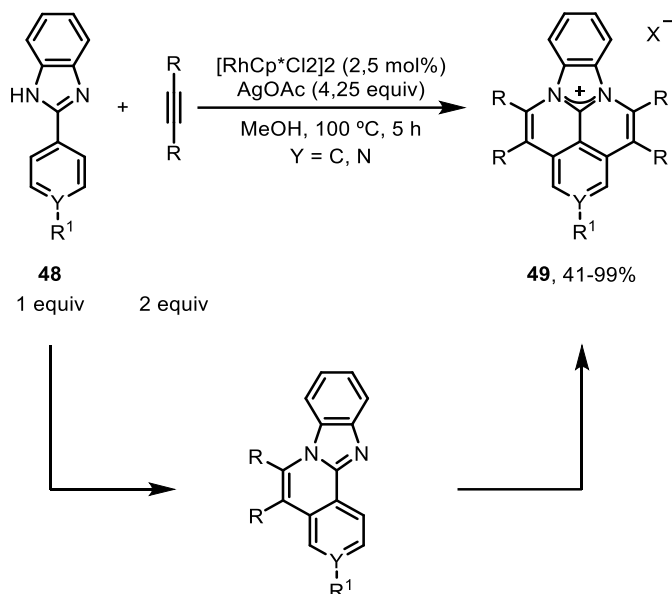
Esquema 15. Activación/anulación C-H de arylimidazoles con alquinos catalizada por Rh(III).

Wang y colaboradores describieron nuevas condiciones para la doble anulación oxidante del *N*-fenilimidazol **46** a núcleos imidazólicos de tipo ciclopenta[*c,d*]fenaleno **47** (Esquema 16).⁸⁷



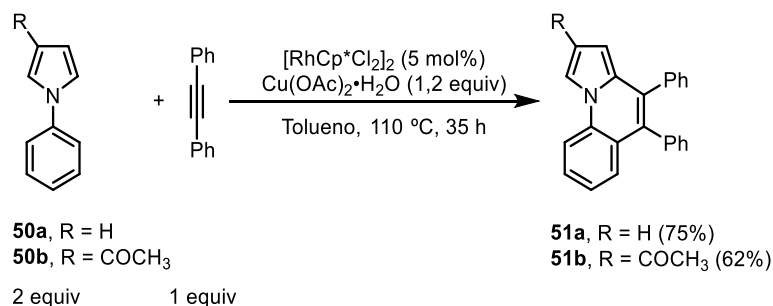
Esquema 16. Activación/anulación C-H múltiple catalizada por Rh(III) del *N*-fenilimidazol a benzoimidazoquinolizinas.

En nuestro grupo de investigación también se contribuyó con un nuevo método de síntesis de sales benzoimidazonaftiridínicas **49** a partir de 2-arilbenzimidazoles **48** y alquinos. El proceso global de doble anulación oxidante supone una doble funcionalización C-H/C-N catalizada por complejos de Rh(III) con la formación de dos enlaces C-N de las sales diazabenzoc[*c,d*]fluoranténicas **49** (Esquema 17).⁸⁸



Esquema 17. Activación/anulación C-H de 2-arilbenzimidazoles con alquinos catalizada por Rh(III).

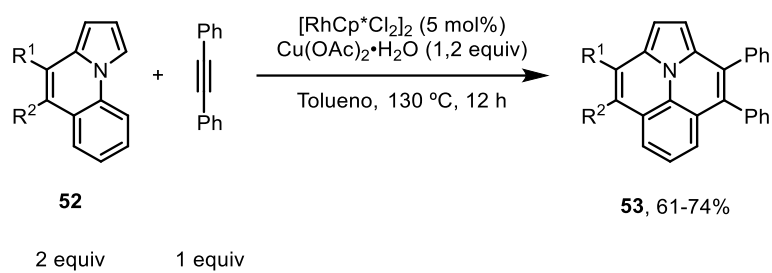
Como se acaba de reflejar, la reactividad de los anillos deficientes en electrones del tipo piridina, pirazol e imidazol en reacciones de anulación oxidante [4+2] con alquinos para la síntesis de HAPs dopados ha sido ampliamente estudiada. Sin embargo, el uso de anillos π excedentes como el pirrol en este tipo de doble funcionalización C-H ha sido poco estudiado. El grupo de Dong y Chen describió la síntesis de las pirroloquinolinas **51** mediante una anulación oxidante catalizada por complejos de Rh(III) entre los *N*-fenilpirroles **50** y el difenilacetileno, en la que el derivado pirrólico se utilizó como reactivo en exceso (Esquema 18).⁸⁹



Esquema 18. Pirroloquinolinas mediante anulación oxidante de *N*-fenilpirroles y alquinos catalizada por Rh(III).

Durante el desarrollo de esta tesis, el grupo de Zhou describió la síntesis de indolizinoquinolinas **53** (ullazinas) mediante una anulación oxidante de las pirroloquinolinas **52** con difenilacetileno catalizada por complejos de Rh(III). Nuevamente se utilizaron las condiciones descritas previamente por Dong y Chen, es decir, con dos equivalentes de los productos monofuncionalizados de tipo pirroloquinolina (Esquema 19).⁹⁰ Sin embargo, no se ha descrito el acceso a ullazinas en un solo paso a partir de *N*-arilpirroles y alquinos mediante una doble anulación oxidante catalizada por complejos metálicos.

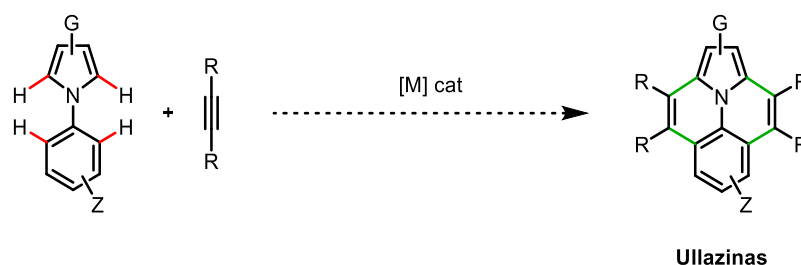
Introducción



Esquema 19. Indolizinoquinolinas mediante anulación oxidante de pirroloquinolinas y alquinos catalizada por Rh(III).

2 OBJETIVO

Dada la importancia de los núcleos de ullazina en la fabricación de dispositivos usados en células solares (ver introducción), el objetivo central de esta tesis doctoral será el desarrollo de una síntesis eficiente y versátil de dichos núcleos a partir de sustancias de partida poco funcionalizadas en procesos catalizados por complejos organometálicos (sostenibilidad). En concreto, se estudiará el proceso basado en una doble activación C-H catalizada por complejos organometálicos entre *N*-arilpirroles y alquinos como materiales de partida (Esquema 20). En el proceso global se formarían cuatro enlaces C-C mediante una doble funcionalización de enlaces C-H/C-H (doble anulación oxidante).



Esquema 20. Síntesis de ullazinas mediante una doble anulación oxidante entre *N*-arilpirroles y alquinos catalizada por complejos metálicos.

Una vez preparadas las ullazinas y sus derivados, se llevará a cabo un estudio de las propiedades electrónicas y electroquímicas con el fin de evaluar sus potenciales aplicaciones en dispositivos orgánicos fotovoltaicos.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

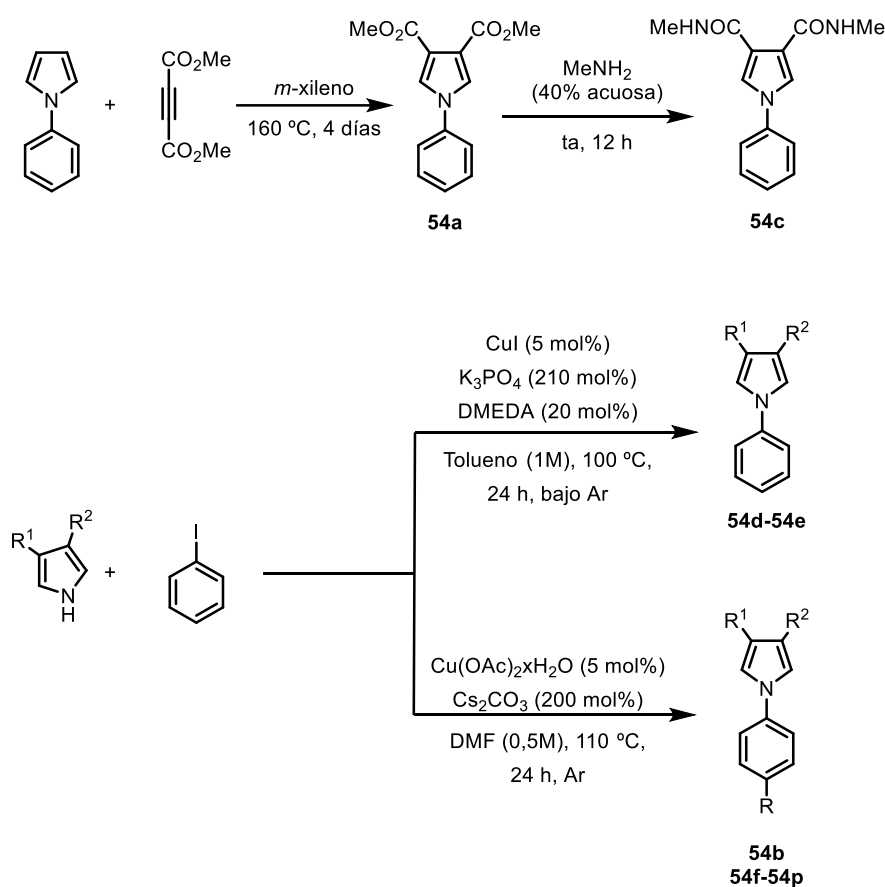
*Parte de los resultados de este apartado fueron publicados como Sergio Otero Riesgo,^a Jesús A. Varela^a y Carlos Saá.^a One-Pot Rh(III)-Catalyzed Twofold C-H Activation/Oxidative Annulation of N-Arylpyrroles with Alkynes to Fluorescent Ullazines. *Adv. Synth. Catal.* **2024**, *366*, 2312 – 2323. <https://doi.org/10.1002/adsc.202400043>

^a Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CiQUS), Departamento de Química Orgánica, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, (Spain)

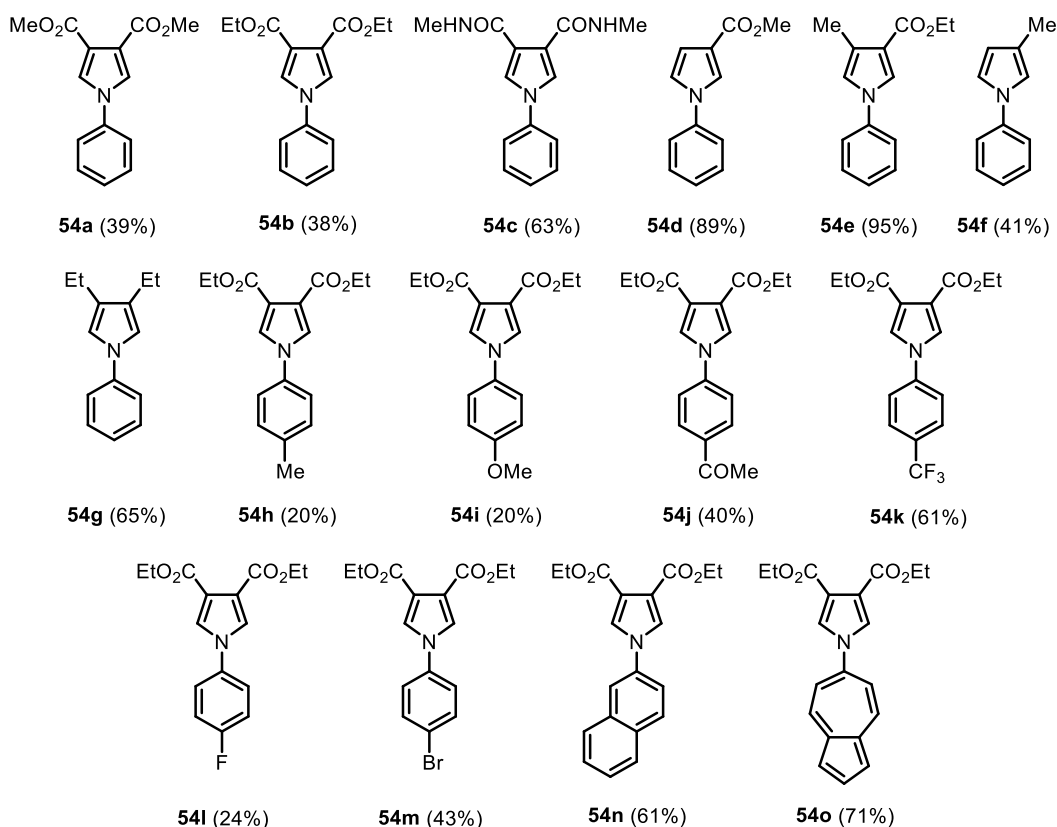
3.1 ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE *N*-ARILPIRROLES Y ALQUINOS EN REACCIONES DE FUNCIONALIZACIÓN C-H CATALIZADAS POR METALES

3.1.1 Síntesis de los *N*-arilpirroles 54a-o

Los *N*-arilpirroles **54a-54o** (Figura 22) se prepararon según los procedimientos sintéticos descritos en la bibliografía (Esquema 21). El *N*-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de dimetilo **54a** se sintetizó mediante una cicloadición Diels-Alder del *N*-fenilpirrol con acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD) seguida de una retro Diels-Alder con pérdida de acetileno.⁹² El derivado dicarboxamida **54c** se obtuvo mediante una aminólisis de **54a** con metilamina.⁹² Los *N*-arilpirroles **54b** y **54d-54o** se sintetizaron mediante *N*-arilaciones de los pirroles con los correspondientes haluros de arilo catalizadas por complejos de Cu (I) y Cu (II) (Esquema 21).⁹³



Esquema 21. Síntesis de los *N*-arilpirroles **54a-54o**.

Figura 22. *N*-arilpirroles **54a-54o** sintetizados.

3.1.2 Estudio de la reacción de activación/funcionalización C-H con los *N*-arilpirroles **54a** y **54b**

La primera anulación intermolecular catalizada por complejos de Rh (III) que se estudió fue la realizada entre el *N*-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de dimetilo (**54a**) y el difenilacetileno **55a** (Tabla 1).

En primer lugar, se ensayaron las condiciones descritas por Dong y Chen⁸⁹ para la obtención del producto monofuncionalizado (pirroloquinolina). Para nuestra sorpresa inicial, sólo se obtuvieron trazas de la ullazina deseada, obteniendo como producto principal la pirroloquinolina **56aa** en un bajo 14% de rendimiento, recuperándose también la sustancia de partida sin reaccionar (Tabla 1, entrada 1). Al variar la proporción de las sustancias de partida, empleando un exceso del alquino **55a**, se obtuvo nuevamente la pirroloquinolina **56aa** como producto mayoritario sin consumirse totalmente la sustancia de partida (Tabla 1, entrada 2). A continuación, se evaluó el efecto de la concentración de la reacción. Al aumentar hasta 0,2M y 0,4M se favoreció de nuevo la formación de la pirroloquinolina **56aa** pero sin trazas del producto difuncionalizado (Tabla 1, entradas 3 y 4). Un resultado prometedor surgió al aumentar varios parámetros como la cantidad de oxidante, alquino y, fundamentalmente, tiempo de reacción al aislarse la ullazina **57aa** en un bajo 20% de rendimiento (Tabla 1, entrada 5). Al aumentar un poco más la temperatura de reacción hasta 135 °C se obtuvo la ullazina **57aa** en un moderado 47% de rendimiento (Tabla 1, entrada 6). Una extensión del tiempo de reacción hasta 6 días para intentar transformar todas las sustancias de partida en los productos finales no ofreció mejoras significativas (Tabla 1, entrada 7). Al transcurrir la reacción a altas temperaturas y tiempos largos de reacción podría verse afectada la integridad/recuperación de

la especie catalítica de Rh(III). Por ello, se probó la reacción utilizando 10 mol% del catalizador dimérico de Rh(III) lo que resultó en un aumento de la cantidad de ullazina aislada **57aa** (64%), lo que supone excelente 80% de eficiencia para cada una de las dos anulaciones (Tabla 1, entrada 8). En estas condiciones, también se pudo aislar la pirroloquinolina monofuncionalizada **56aa** en un 10% de rendimiento.

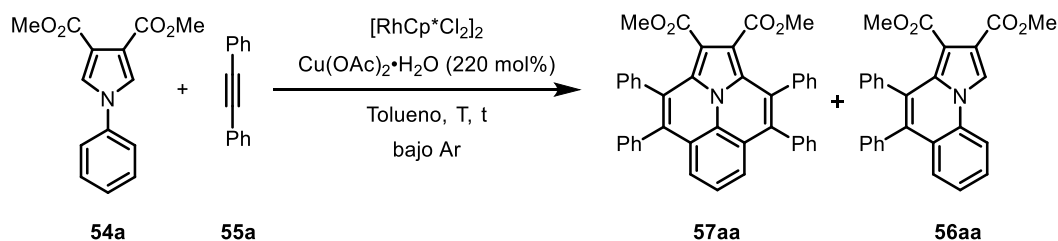
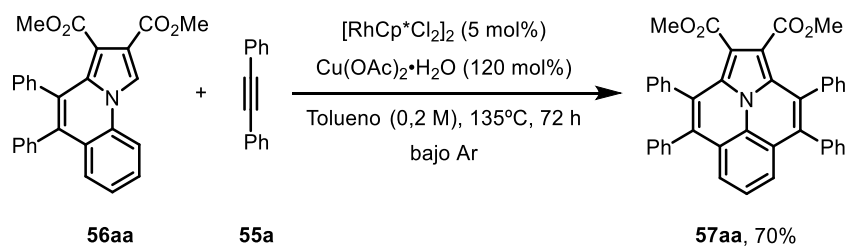


Tabla 1. Optimización de la anulación oxidante [4+2] entre **54a** y **55a** catalizada por $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$.

Entrada	Relación pirrol/alquino	$[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ (mol %)	T (°C)	t (h)	[M]	Rdto (%) ^a
1 ^b	54a/55a (2:1)	5	110	24	0,1	56aa , 14
2 ^b	54a/55a (1:2,2)	5	110	24	0,1	56aa , 17
3 ^b	54a/55a (1:2,2)	5	110	24	0,4	56aa , 33
4 ^b	54a/55a (1:2,2)	5	110	24	0,2	56aa , 35
5	54a/55a (1:3,2)	5	110	72	0,2	57aa , 20
6	54a/55a (1:3,2)	5	135	72	0,2	57aa , 47
7	54a/55a (1:3,2)	5	135	144	0,2	57aa , 47
8	54a/55a (1:3,2)	10	135	72	0,2	57aa , 64 ^c

^a Condiciones de reacción: **54a** (0,2 mmol), **55a**, $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,44 mmol), tolueno, en atmósfera inerte de Ar. Rendimientos aislados. ^b $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,24 mmol). ^c Pirroloquinolina **56aa** (10%).

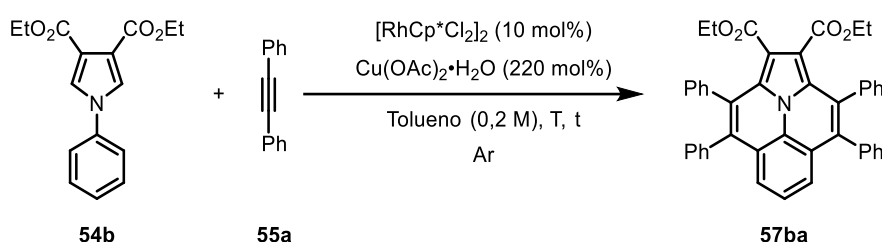
Como experimento de control, también se llevó a cabo la anulación oxidante [4+2] de la pirroloquinolina **56aa** en las mismas condiciones anteriores (Tabla 1, entrada 8). Para nuestra satisfacción, se obtuvo la ullazina **57aa** en un excelente 70% de rendimiento empleando un 5% de catalizador y 1,6 equiv del alquino **55a** (Esquema 22), lo que supone que el proceso de doble anulación oxidante de **54a** a **57aa** es un proceso que transcurre en dos etapas a través de la pirroloquinolina **56aa**.



Esquema 22. Anulación oxidante [4+2] de la pirroloquinolina **56aa** y difenilacetileno **55a** catalizada por $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$.

Para proseguir con la optimización del proceso decidimos cambiar el sustrato pirrol-CO₂Me **54a** por el pirrol-CO₂Et **54b** al ser su síntesis más accesible (Esquema 21).

En las condiciones hasta ahora optimizadas para **54a**, con el pirrol **54b** se obtuvo la ullazina **57ba** en un 62% de rendimiento (Tabla 2, entrada 1). A continuación, se reevaluó la temperatura y el tiempo de reacción empleados. Así, a 150 °C no se observó una variación significativa en el rendimiento de **57ba**; sin embargo, a la temperatura de reacción más baja de 110 °C se obtuvo un acusado menor rendimiento de la ullazina **57ba** (Tabla 2, entradas 2 y 3). El factor tiempo de reacción también resultó un factor determinante en la doble anulación oxidante. En tiempos de reacción reducidos de 24 y 48 h se obtuvieron rendimientos ligeramente más bajos de la ullazina **57ba** (Tabla 2, entradas 4 y 5), mientras que en tiempos extendidos de reacción (144 h) no hay una variación significativa en el rendimiento (Tabla 2, entrada 6).

**Tabla 2.** Estudio del efecto de la temperatura y tiempo en la reacción.

Entrada	T (°C)	t (h)	Rdto (%) ^a
1	135	72	62
2	110	72	37
3	150	72	64
4	135	24	50
5	135	48	56
6	135	144	64

^a Condiciones de reacción: **54b** (0,2 mmol), **55a** (0,64 mmol), $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tolueno, en atmósfera inerte de Ar. Rendimientos aislados.

A continuación, se reevaluó la influencia de la cantidad de alquino **55a** y del oxidante empleado (Tabla 3). No hubo mejora significativa del rendimiento de **57ba** al emplear 4,2 equiv, pero sí empeoró (30%) al usar tan solo 2,2 equiv de **55a** (Tabla 3, entradas 2 y 3). Esto es indicativo de que se necesitan 1,6 equiv de alquino en cada una de las anulaciones para obtener un buen rendimiento (Tabla 3, entrada 1). En relación al oxidante, se observó que la adición de 4,2 equiv de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o su variante anhidra no tiene efecto de mejora significativo (Tabla 3, entradas 4 y 5). Además, se hizo evidente la necesidad del sistema catalítico Rh/Cu ya que otros oxidantes como AgOAc u O₂ inhibieron por completo el transcurso de la reacción (Tabla 3, entradas 6 y 7). Por último, con otras fuentes de Cu(II) como el CuCl_2 no se observó evolución alguna, lo que indica que una fuente de acetatos es necesaria para que la reacción transcurra (Tabla 3, entrada 8).

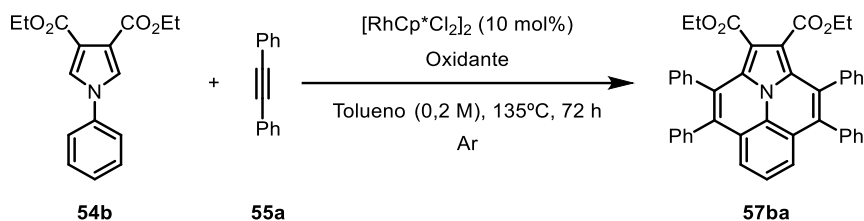


Tabla 3. Estudio del efecto de la cantidad de alquino y del oxidante en el transcurso de la reacción.

Entrada	Cantidad de alquino (mol%)	Oxidante (mol%)	Rdto (%) ^a
1	320	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (220)	62
2	220	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (220)	30
3	420	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (220)	64
4	220	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O (420)	63
5	220	Cu(OAc) ₂ (220)	68
6	220	AgOAc (220)	0
7	220	O ₂ (1 atm)	0
8	220	CuCl ₂ (220)	0

^a Condiciones de reacción: **54b** (0,2 mmol), **55a**, [RhCp*Cl₂]₂, oxidante, tolueno, en atmósfera inerte de Ar. Rendimientos aislados.

También se estudió el efecto de diferentes aditivos y de la naturaleza del disolvente en el transcurso de la reacción (Tabla 4). Con el objetivo de generar *in situ* complejos catiónicos de Rh(III) más electrófilos se añadió AgSbF₆ en el medio de reacción, ya que es conocida su capacidad para atrapar iones cloruro.⁹⁴ Desafortunadamente, no se observó reactividad alguna, lo que pudiera ser debido a la generación de una especie catalítica de Rh(III) inactiva o a la formación de AgOAc que, por competencia con el Cu, inhibe la reacción (Tabla 4, entrada 2). Al añadir NaOAc como fuente externa de acetatos para facilitar la formación de [RhCp*(OAc)₂], posible especie catalíticamente activa en esta doble anulación oxidante,⁸⁸ se obtuvo una mezcla compleja de productos de difícil separación e identificación (Tabla 4, entrada 3). El mismo resultado se obtuvo al añadir Et₃N para neutralizar el posible AcOH formado que pudiera tener algún efecto negativo en el transcurso de la reacción (Tabla 4, entrada 4). A continuación, se evaluó la naturaleza del disolvente en el curso de reacción. Con el empleo de disolventes apróticos polares débilmente coordinantes como el 1,4-dioxano o apolares como el clorobenceno se obtuvieron rendimientos más bajos de la ullazina (Tabla 4, entradas 5 y 6). En un disolvente polar aprótico fuertemente coordinante como la DMF se inhibe la reacción obteniéndose un pobre 12% de rendimiento (Tabla 4, entrada 7). Un resultado similar se obtuvo en el alcohol *t*-AmylOH, un disolvente polar prótico con una menor constante dieléctrica que la DMF (Tabla 4, entrada 8).

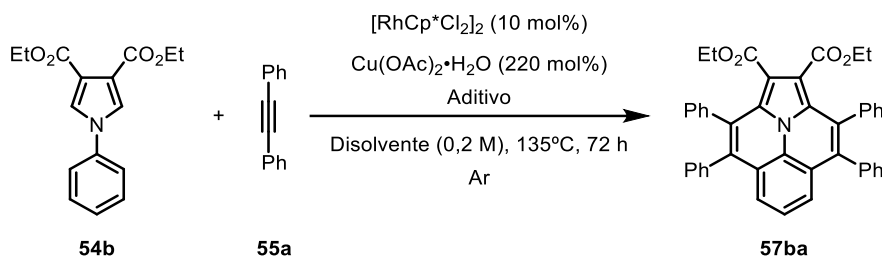


Tabla 4. Estudio del efecto de aditivos y disolventes en el transcurso de la reacción.

Entrada	Aditivo (mol%)	Disolvente	Rdto (%) ^a
1	---	Tolueno	62
2	AgSbF ₆ (40)	Tolueno	0
3	NaOAc (200)	Tolueno	MC
4	NEt ₃ (200)	Tolueno	MC
5	---	1,4-Dioxano	37
6	---	Clorobenceno	53
7	---	DMF	12
8	---	^t AmylOH	13

^a Condiciones de reacción: **54b** (0,2 mmol), **55a** (0,64 mmol), $[RhCp^*Cl_2]_2$, $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, aditivo, disolvente, en atmósfera inerte de Ar. Rendimientos aislados. MC = mezcla compleja.

También se evaluaron otros catalizadores metálicos y se reevaluó la concentración en el transcurso de la reacción (Tabla 5). En primer lugar se empleó el complejo metálico preformado $[RhCp^*(OAc)_2]$ potencial especie catalíticamente activa de Rh(III) generada *in situ* en el medio de reacción. Para nuestra sorpresa inicial, se obtuvo un menor rendimiento de la ullazina **57ba** (34%), lo que sugiere un plausible mecanismo de tipo electrofílico en la primera anulación oxidante (Tabla 5, entrada 2). Tampoco el uso de un complejo dicatiónico de Rh(III) preformado resultó eficaz (Tabla 5, entrada 3). Otros complejos de metales de transición como Ir(III), Ru(II) o Pd(II) no fueron efectivos (Tabla 5, entradas 4-6). A continuación, se evaluó el efecto de la concentración en el transcurso de la reacción. Cuando la reacción se llevó a cabo en una concentración más diluida (0,1 M), se obtuvo la ullazina **57ba** en un bajo rendimiento del 26%; sin embargo, al aumentar la concentración a 0,4 M o 0,8 M el rendimiento de **57ba** permaneció estable (60-62%) así como en tiempo de reacción (Tabla 5, entradas 1 y 7-9).

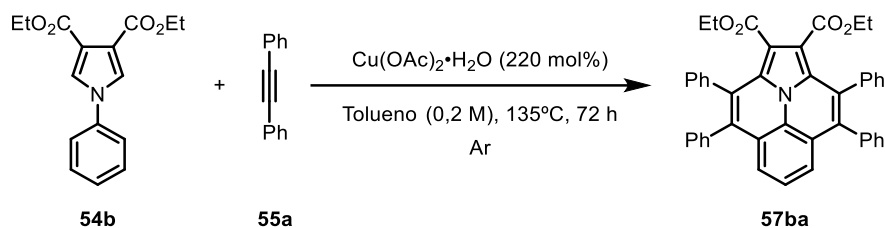


Tabla 5. Estudio de la influencia del catalizador y de la concentración en el transcurso de la reacción.

Entrada	Catalizador (mol%)	Concentración (M)	Rdto (%) ^a
1	[RhCp*Cl₂]₂ (10)	0,2	62
2	[RhCp*(OAc) ₂] (20)	0,2	34
3	[RhCp*(H ₂ O) ₃](OTf) ₂ (10)	0,2	0
4	[IrCp*Cl ₂] ₂ (10)	0,2	0
5	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimeno)] ₂ (10)	0,2	0
6	[Pd(OAc) ₂] (10)	0,2	0
7	[RhCp*Cl ₂] ₂	0,1	26
8	[RhCp*Cl ₂] ₂	0,4	62
9	[RhCp*Cl ₂] ₂	0,8	60

^a Condiciones de reacción: **54b** (0,2 mmol), **55a** (0,64 mmol), catalizador, Cu(OAc)₂·H₂O, tolueno, en atmósfera inerte de Ar. Rendimientos aislados.

También se comprobó la estabilidad y eficiencia de la especie catalítica de Rh(III) en el curso de la reacción (Tabla 6). Con el uso inicial de 5 mol% del catalizador [RhCp*Cl₂]₂ y una segunda adición de la misma cantidad al cabo de 36 h se obtuvo la ullazina **57ba** en un 67% de rendimiento (Tabla 6, entrada 2), prácticamente similar a la adición en una sola vez (Tabla 6, entrada 1). Se observó una ligera mejoría en el rendimiento de **57ba** cuando se repitió la reacción pero con tan solo 2,5 mol% de catalizador en dos etapas (Tabla 6, entradas 3 y 4). Por razones de operatividad, se consideró como condición optimizada de forma preferente la adición del catalizador en una sola toma.

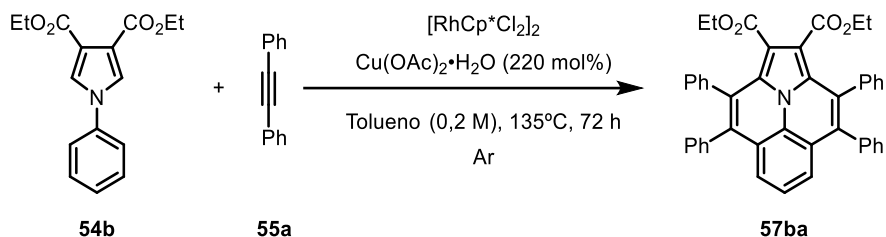


Tabla 6. Estudio de cantidad de catalizador añadida en el transcurso de la reacción.

Entrada	[RhCp*Cl ₂] ₂ (mol%)	Cantidad añadida a las 36 h (mol%)	Rdto (%) ^a
1	10	---	62
2	5	5	67
3	5	---	47
4	2,5	2,5	60

^a Condiciones de reacción: **54b** (0,2 mmol), **55a** (0,64 mmol), [RhCp*Cl₂]₂, Cu(OAc)₂·H₂O, tolueno, en atmósfera inerte de Ar. Rendimientos aislados.

Con el objetivo de disminuir el tiempo y la temperatura de reacción, se intentaron trasladar las condiciones de reacción térmicas a condiciones de microondas (Tabla 7).

En primer lugar, se realizaron pruebas con las condiciones optimizadas en tiempos de 3 h, 12 h y 24 h, logrando el aislamiento de la ullazina **57aa** en un moderado 54% de rendimiento en 24 h (Tabla 7, entradas 1-3). Al disminuir la temperatura a 110 °C disminuye ligeramente el rendimiento global de la reacción (Tabla 7, entrada 4). El uso de otros disolventes como el clorobenceno, u otros más polares y con mayores constantes dieléctricas como el acetonitrilo o la DMF, no resultaron beneficiosos (Tabla 7, entradas 5-7). Por razones de operatividad, no se consideraron los calentamientos en MW en otras pruebas de optimización.

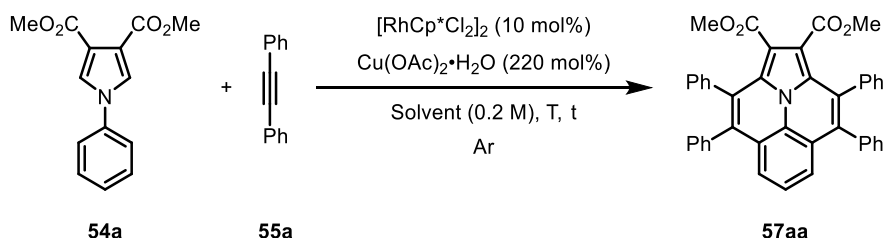


Tabla 7. Condiciones probadas en microondas (MW).

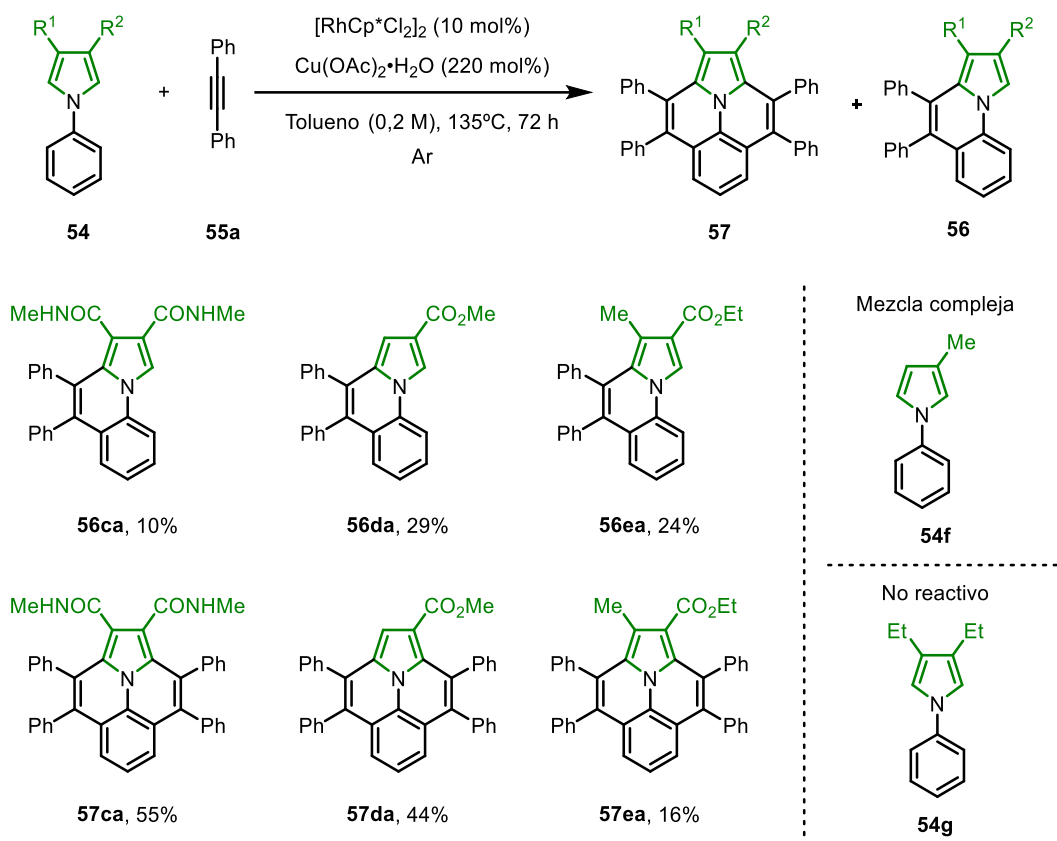
Entrada	Disolvente	T (°C)	t (h)	Rdto (%) ^a
1	Tolueno	135	3	15
2	Tolueno	135	12	43
3	Tolueno	135	24	54
4	Tolueno	110	24	48
5	Clorobenceno	100	24	18
6	MeCN	80	24	17
7	DMF	145	24	0

^a Condiciones de reacción: **54a** (0,2 mmol), **55a** (0,64 mmol), [RhCp*Cl₂]₂, Cu(OAc)₂·H₂O, tolueno, en atmósfera inerte de Ar. Rendimientos aislados.

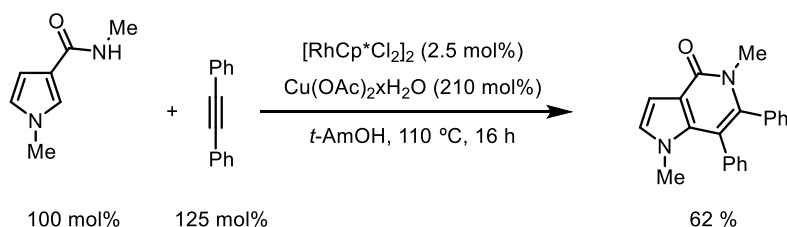
3.2 ALCANCE Y LIMITACIONES DE LA REACCIÓN

Una vez encontradas las condiciones óptimas para la obtención de las ullazinas **57aa** y **57ba**, se realizó un estudio del alcance y de las limitaciones de la reacción comenzando por la naturaleza del grupo director y por la riqueza electrónica del pirrol (Esquema 23).

Los grupos atractores de electrones como las amidas ($R^1, R^2 = \text{CONHMe}$) se comportaron de forma análoga a los grupos éster. Así, la dicarboxamida secundaria **54c**⁹² experimentó la doble anulación de forma quimioselectiva a la ullazina **57ca** en un 55% de rendimiento, indicando que la activación/funcionalización C-H sobre el anillo aromático *N*-Ph está favorecida frente a la anulación alternativa en el anillo pirrólico que conduce a la formación de la pirroloisoquinolona descrita previamente (Esquema 24).⁹⁵ También se obtuvo el producto monofuncionalizado, la pirroloquinolina **56ca**, en un 10% de rendimiento. Con respecto a los derivados monosustituídos y disustituídos con grupos atractores o donadores de electrones, el 3-metoxicarbonil *N*-fenilpirrol **54d** ($R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CO}_2\text{Me}$), dio como resultado una mezcla de la pirroloquinolina **56da** (29%) y de la ullazina **57da** (44%). La formación selectiva del producto monofuncionalizado **56da** sugiere que ambas ciclaciones transcurren a través de mecanismos diferentes, un primer proceso de activación electrofílica en el C-H pirrólico más rico en electrones seguido de un proceso CMD promovido por un grupo atractor de electrones. Un comportamiento similar se obtuvo cuando el 3-etoxicarbonil-4-metil *N*-fenilpirrol **54e** ($R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{CO}_2\text{Et}$), con un grupo dador y uno atractor, dio lugar a una mezcla de la pirroloquinolina **56ea** (24%) y de la ullazina **57ea** (16%). Sin embargo, los pirroles mono y disustituídos con grupos dadores de electrones, **54f** ($R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}$) y **54g** ($R^1, R^2 = \text{Et}$), dieron lugar a una mezcla compleja de productos de difícil separación e identificación o en la pérdida total de la reactividad, respectivamente.

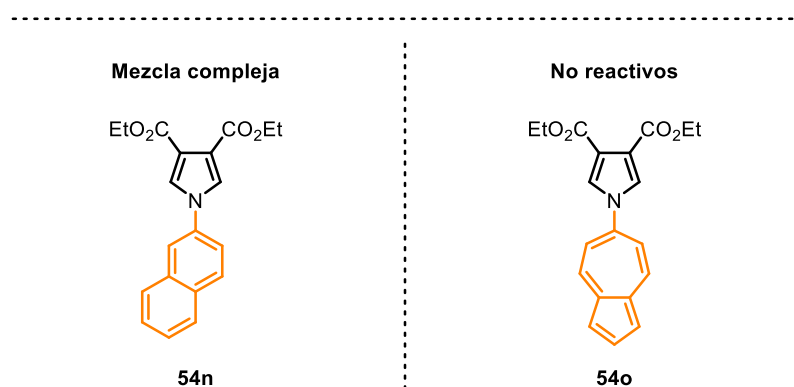
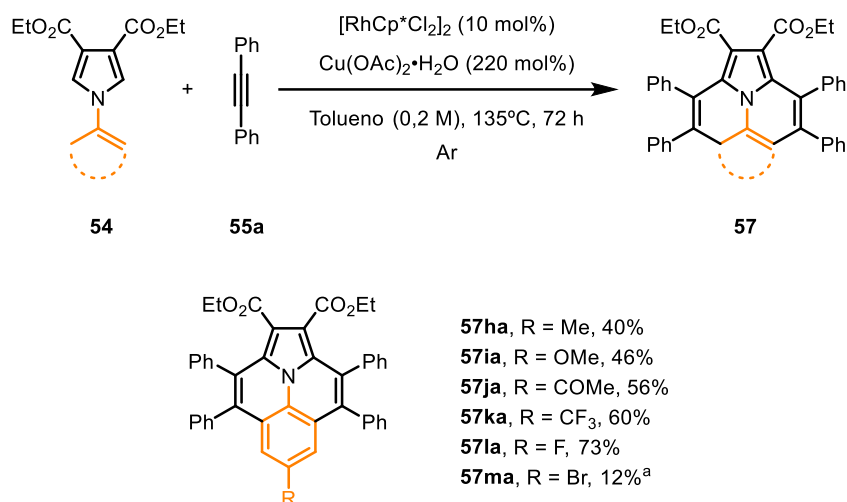


Esquema 23. Condiciones: **54** (0,2 mmol), **55a** (0,64 mmol), $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tolueno, en atmósfera inerte de Ar. Rendimientos aislados.



Esquema 24. Anulación oxidante de la 3-metilcarboxamida *N*-metilpirrol y difenilacetileno vía activación C-H/C-N catalizada por $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$.

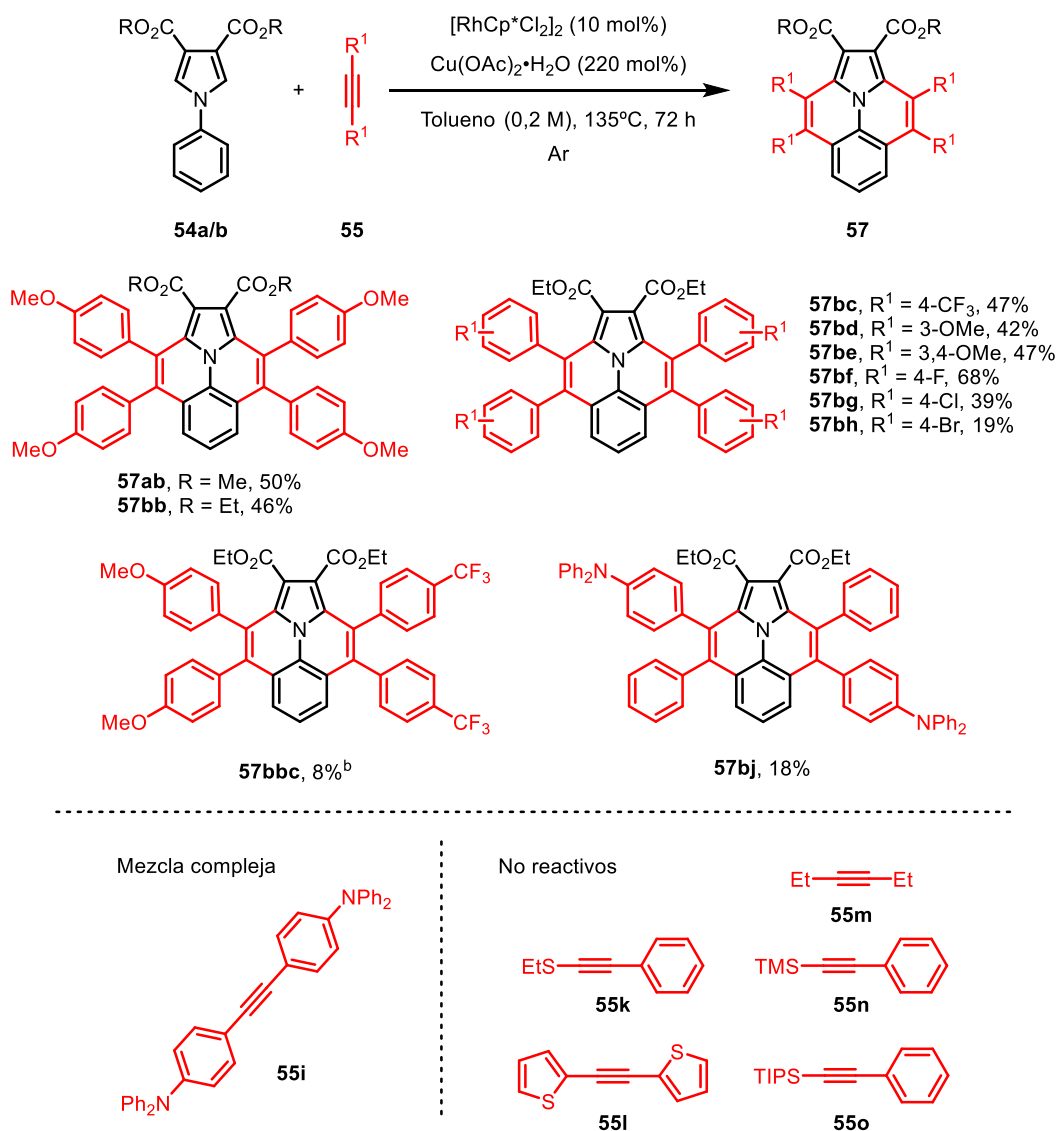
A continuación, se estudió la influencia de la naturaleza electrónica del *N*-arilpirrol en el curso de la reacción (Esquema 25). Tanto los grupos electroattractores como electrodonadores en posición *para* del anillo bencénico son bien tolerados en las condiciones de reacción dando lugar a las ullazinas **57ha–57la** en moderados/buenos rendimientos (40-73%), ligeramente más favorecidas las anulaciones con sustratos deficientes en electrones. Una excepción es el caso del *p*-Br *N*-arilpirrol **54m** con el que se ha obtenido una mezcla inseparable de la ullazina **57ba** (62%), originada por la protonólisis (pérdida del halógeno) en posición *para* en las exigentes condiciones de reacción, y la esperada ullazina bromada **57ma** (12%). Al realizar la reacción en presencia de un sustrato pirrólico con un grupo β -naftil como sustituyente, **54n**, se obtuvo una mezcla compleja de productos no identificados, derivada probablemente de la dificultad de funcionalización de la posición α estéricamente impedida. Desafortunadamente, tampoco se observó reacción de ciclación con un sustrato pirrólico sustituido con un grupo aromático no bencénico como el derivado azulénico **54o** (Esquema 25).⁹⁶



Esquema 25. Condiciones: **54** (0,2 mmol), **55a** (0,64 mmol), $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tolueno, en atmósfera inerte de Ar. Rendimientos aislados. ^aObtenido en una mezcla inseparable con la ullazina **57ba** (62%).

Se completó el estudio sobre el alcance de la reacción con el análisis de la naturaleza del alquino empleado (Esquema 26). Los alquinos diarilacetilénicos *para* sustituidos con grupos donadores y aceptores de electrones, **55b** (*p*-OMe) y **55c** (*p*-CF₃) fueron bien tolerados al obtenerse las correspondientes ullazinas **57ab**, **57bb** y **57bc** en buenos rendimientos. De forma satisfactoria, también se ha podido aislar la ullazina **57bbc** mediante dos anulaciones oxidantes consecutivas con un diarilalquino rico y otro deficiente en electrones, aunque en un bajo rendimiento global. Sustituyentes en otras posiciones del anillo aromático también son tolerados. Así, diarilacetilenos con sustituyentes donadores de electrones en *meta* y con doble sustitución *meta*, *para*, dieron lugar a las ullazinas **57bd** y **57be** en rendimientos moderados. También de forma satisfactoria se pudieron utilizar diarilacetilenos halogenados, obteniéndose las correspondientes ullazinas halogenadas **57bf-57bh** en rendimientos entre moderados a buenos (19-68%). Los sustituyentes de tipo amino fueron peor tolerados debido a una posible coordinación con el catalizador. Así, con la diarilamina simétrica **55i** se obtuvo una mezcla compleja de reacción. Curiosamente, el diarilacetileno de naturaleza asimétrica altamente polarizada con el sustituyente *N*-Ph₂ **55j** dio lugar de forma regioselectiva a la ullazina **57bj** en un bajo 18% de rendimiento. No se pudo justificar de forma razonada la regioselectividad observada.

Desafortunadamente, tanto los alquinos aromáticos azufrados como los heteroaromáticos resultaron inactivos (**55k** y **55l**). Tampoco mostraron actividad el alquino alifático **55m** y los fenilacetilenos sililados **55n** y **55o** (Esquema 26).

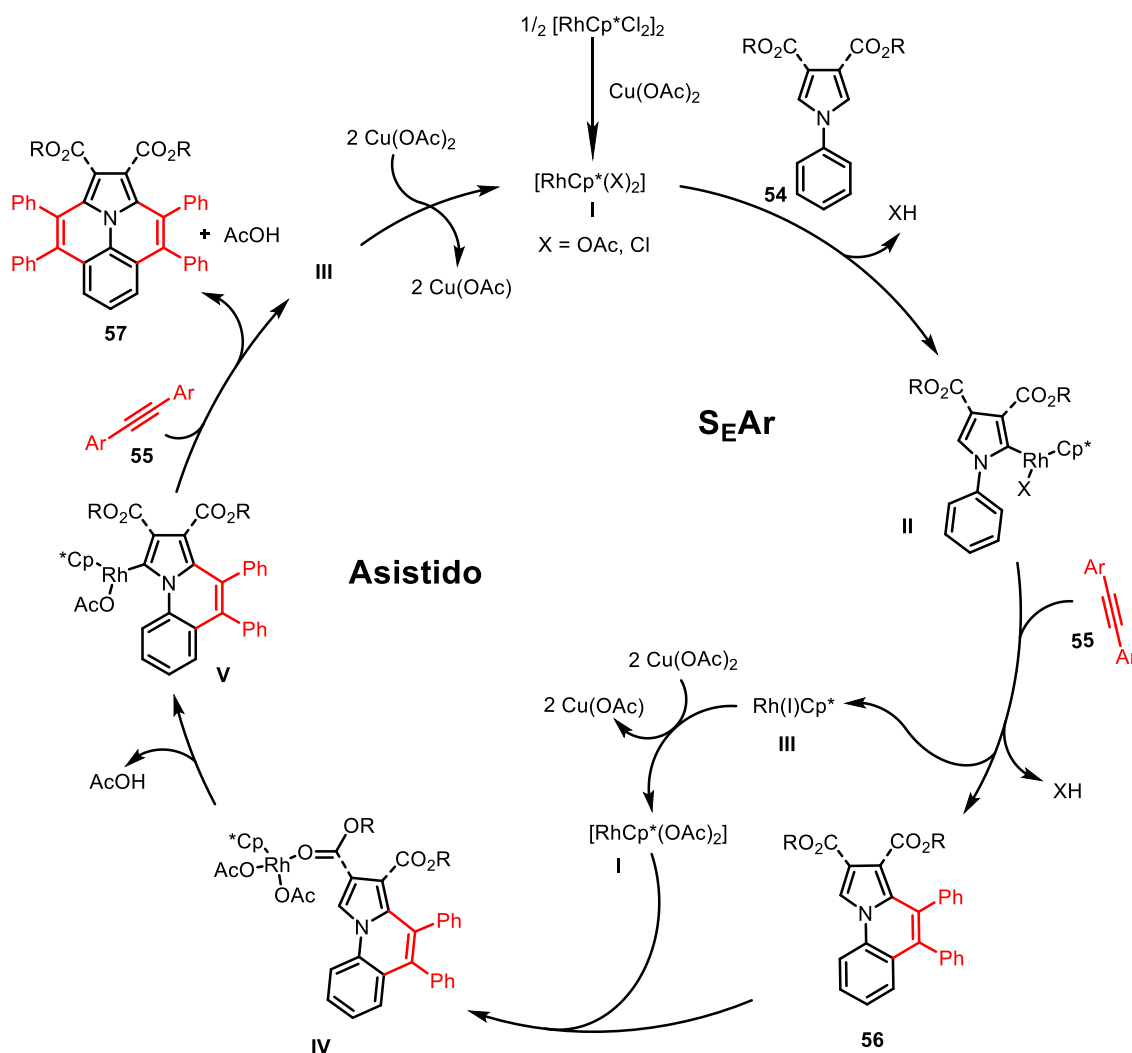


Esquema 26. Condiciones: **54** (0,2 mmol), **55** (0,64 mmol), [RhCp*Cl₂]₂, Cu(OAc)₂·H₂O, tolueno, en atmósfera inerte de Ar. Rendimientos aislados.

3.3 PROPUESTA MECANÍSTICA

A partir de nuestros resultados y teniendo en cuenta las propuestas mecanísticas publicadas en ciclaciones similares a través de activaciones C-H y anulaciones oxidantes en sistemas heteroaromáticos (ver apartado 1.3), se propuso que el proceso de doble activación C-H/C-H tuviese lugar a través de dos mecanismos complementarios (Esquema 27). En primer lugar, a partir del complejo dimérico de Rh(III) y, en presencia de Cu(OAc)₂·H₂O, se generaría la especie activa de Rh(III) **I**. La activación del enlace C-H inicial, promovida por la especie de Rh(III) **I**, podría ocurrir vía sustitución electrofílica aromática (S_EAr) en la posición más nucleófila del anillo de pirrol, lo que generaría el intermedio **II**. Seguidamente, la coordinación e inserción del alquino en el enlace Rh-C seguido de la eliminación reductora daría lugar a la pirroloquinolina **56** (aislada en varias ocasiones) con la consecuente regeneración de la especie catalítica activa de Rh(III) en presencia del oxidante, Cu(OAc)₂·H₂O. La segunda activación

C-H en el anillo de pirrol podría ocurrir, probablemente, mediante un proceso CMD (desprotonación mediada por coordinación) asistida por un grupo atractor de electrones. Este equilibrio crucial entre la riqueza electrónica y el impedimento estérico de los sustituyentes del anillo de pirrol durante las anulaciones resultó fundamental para obtener, siguiendo una secuencia similar a la anterior, el producto de doble anulación **57**.



Esquema 27. Propuesta mecanística para la doble anulación oxidante [4+2] entre *N*-arilpirroles y alquinos a ullazinas catalizado por complejos de Rh(III).

3.4 CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X

Se han obtenido monocristales de las ullazinas **57aa** y **57ca** mediante la difusión lenta de hexano en disoluciones saturadas de DCM y CHCl_3 respectivamente, que permitieron la resolución de la estructura cristalina de dichos compuestos (Figura 23).

Gracias a esta resolución estructural se puede observar como el núcleo de azapireno (ullazina) es totalmente plano para estas estructuras, ya que el sumatorio de los ángulos de todos los átomos que componen dicho núcleo está próximo a 360° , propio de átomos que presentan una geometría plana. Para nuestra sorpresa, el análisis de Rayos X de la ullazina **57ca** mostró la

inesperada incorporación de un átomo de cloro en la posición 5 del arilo **57ca_{5-Cl}**, procedente del disolvente CHCl₃ utilizado.

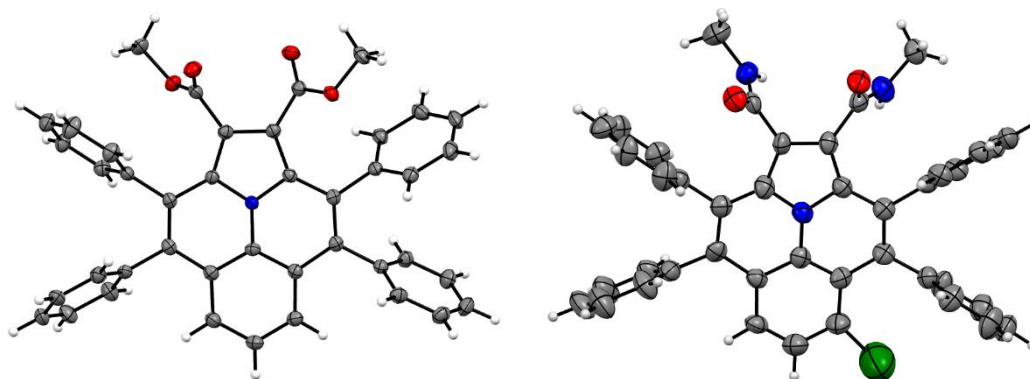
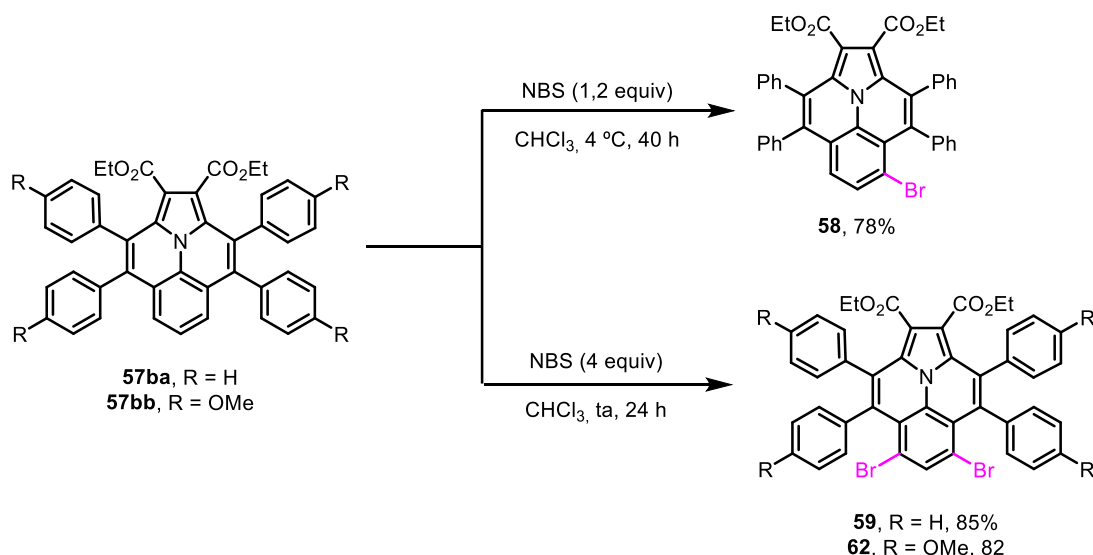


Figura 23. Estructura cristalina de las ullazinas **57aa** (izquierda) y **57ca_{5-Cl}** (derecha). Los elipsoides fueron dibujados con un nivel de probabilidad del 50%.

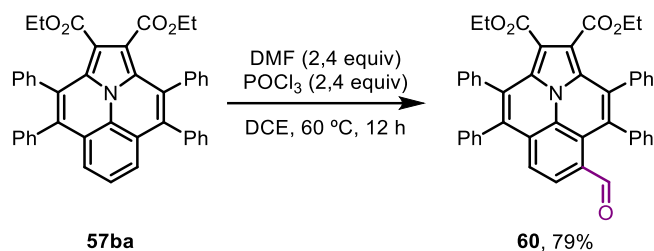
3.5 DERIVATIZACIONES

Este hallazgo inesperado impulsó un análisis en detalle de la bromación electrofílica de las ullazinas **57**, teniendo en cuenta que la funcionalización más típica en este tipo de compuestos es la formilación Vilsmeier-Haack.^{60a,97} Así, la bromación de la ullazina **57ba** con 1,2 equiv de NBS a 4 °C dio lugar a la 5-bromoullazina **58** en un buen 78% de rendimiento, mientras que la doble bromación con 4 equiv de NBS a temperatura ambiente produjo las 5,7-dibromoullazinas **59** y **62** en un excelente rendimiento (Esquema 28).



Esquema 28. Bromación electrofílica de las ullazinas **57ba** y **57bb**.

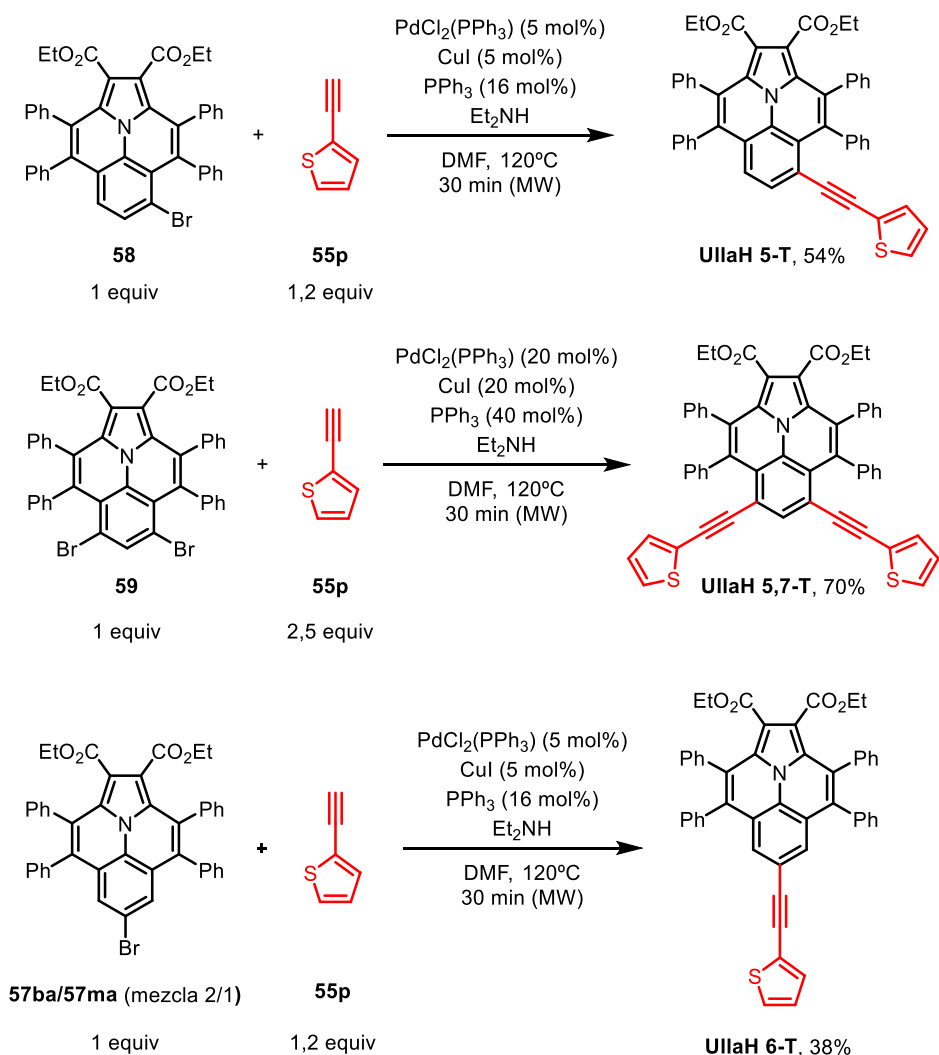
Además de la bromación electrofílica, también se llevó a cabo la formilación Vilsmeier-Haack sobre la ullazina **57ba** para comprobar si la modificación electrónica inducida por los grupos carboxilato en el anillo de pirrol afecta a la reactividad del núcleo ullazínico.^{60a} Fue necesario un aumento de la temperatura hasta 60 °C para la obtención del producto de formilación **60** ya que a temperatura ambiente no se observó evolución de la ullazina de partida.



Esquema 29. Formilación Vilsmeier-Haack de la ullazina **57ba**.

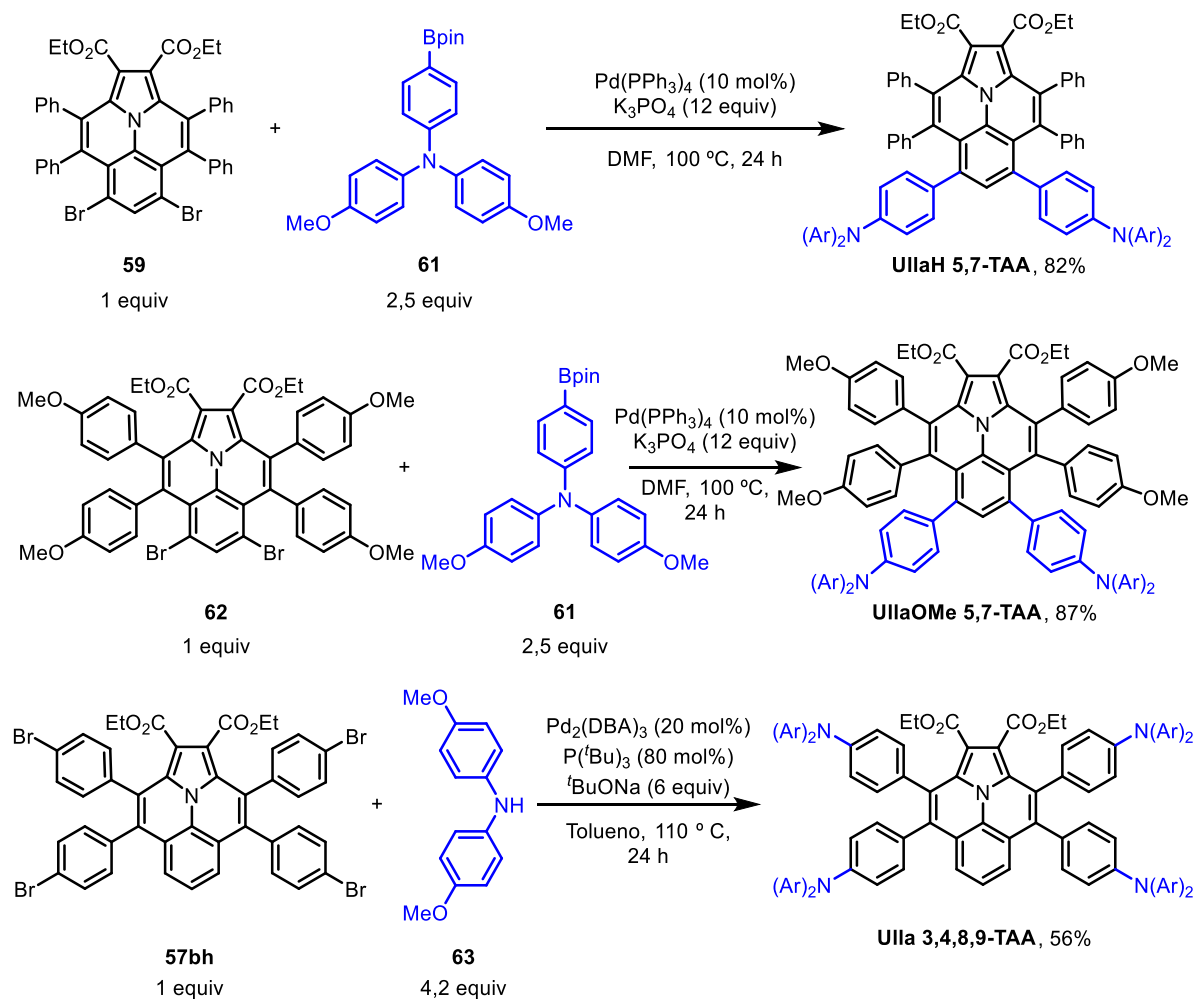
Por otra parte, analizando los tipos de sistemas empleados como transportadores de huecos (HTMs)^{16,60b,98} para la fabricación de células solares de perovskita, es muy habitual la presencia de grupos heteroatómicos como tiofenos y grupos funcionales de tipo metoxilo y tri- o diarilamina. Posibles interacciones Pb-S entre la superficie de la perovskita y los tiofenos introducidos en el HTM pudieran tener efectos positivos en términos de propiedades electrónicas, movilidad de carga y pasivación en las PSCs.^{60b} La introducción de arilaminas dadoras sustituidas con grupos metoxilo incrementan la conductividad eléctrica en estos dispositivos.⁹⁸ Así, teniendo en cuenta estas consideraciones, se han diseñado y sintetizado una variedad de ullazinas que incorporan los grupos funcionales anteriormente descritos.

En primer lugar, se prepararon derivados con grupos tiofeno a partir de las ullazinas **58**, **59** y **57ma** mediante reacciones de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira en microondas empleando el 2-etiniltiofeno **55p** como agente acoplante.⁹⁹ Se obtuvieron las 5- y 6-(tiofen-2-etinil) ullazinas **UllaH 5-T** y **UllaH 6-T** con rendimientos del 54% y 38% respectivamente, y la 5,7-bis(tiofen-2-etinil) ullazina **UllaH 5,7-T** en un excelente 70% de rendimiento (Esquema 30).



Esquema 30. Reacciones Sonogashira sobre las ullazinas mono y dibromadas.

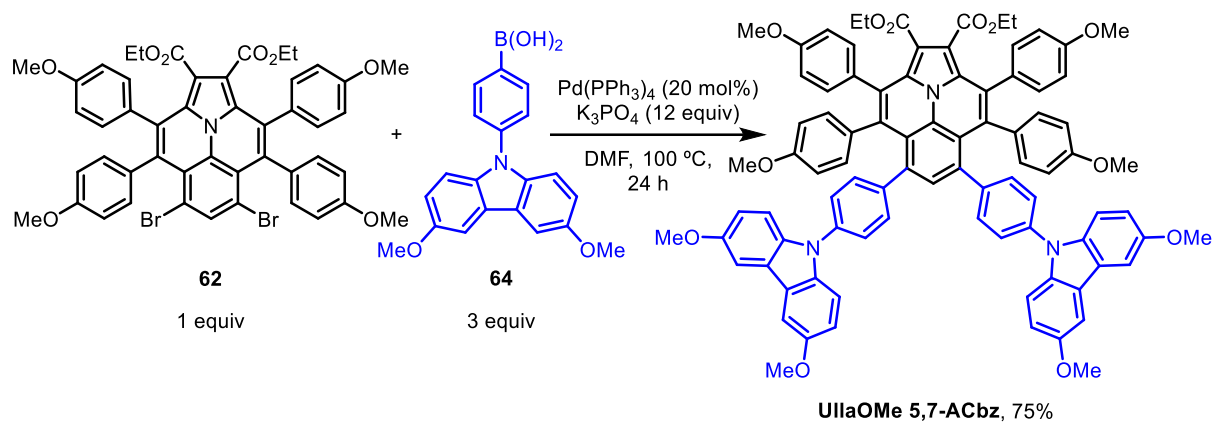
Además de los tiofenos, también se han preparado una serie de ullazinas que contienen los grupos metoxilo y triarilamino. El acoplamiento tipo Suzuki entre la 5,7-dibromoullazina **59** y la triarilamina **61** produjo la 5,7-ditriarilamino ullazina **UllaH 5,7-TAA** en un excelente 82% de rendimiento. Para sintetizar las ullazinas con sustituyentes metoxilo y triarilamino fue necesario preparar los correspondientes derivados dibromados **62** a partir de la ullazina **57bb** (Esquema 28). La dibromación de la ullazina tetrametoxilada **57bb** en las condiciones anteriores dio lugar al derivado ullazínico dibromado **62** en rendimientos del 82%, que a continuación se sometió a la reacción Suzuki con el boronato **61** para dar la 5,7-ditriarilamino ullazina **UllaOMe 5,7-TAA** con un excelente 87% de rendimiento. También, se ha podido realizar una aminación de Buchwald-Hartwig sobre la ullazina tetrabromada **57bh** en presencia de la bis(4-metoxifenil)amina **63** obteniéndose la tetratriarilamino ullazina **Ulla 3,4,8,9-TAA** en un rendimiento moderado/bueno del 56% (Esquema 31).⁹⁸



Esquema 31. Reacciones de Suzuki de las ullazinas **59** y **62** con el boronato **61**. Reacción Buchwald-Hartwig del derivado tetrabromado **57bh** con la diarilamina **63**.

Además de los derivados de triarilamina, se sintetizó un derivado triarilamínico de tipo carbazol para valorar la deslocalización electrónica en el sistema. Así, se preparó el ácido fenilcarbazol borónico **64** a partir del 3,6-dimetoxi-9H-carbazol y el 1,4-dibromobenceno.¹⁰⁰ El posterior acoplamiento cruzado de tipo Suzuki entre el fenilcarbazol **64** y la ullazina dibromada **62** dio lugar a la ullazina carbazólica **UllaOMe 5,7-ACbz** en un excelente 75% de rendimiento (Esquema 32).

Resultados y discusión



Esquema 32. Reacción de Suzuki de la ullazina **62** y el ácido fenilcarbazol borónico **64**.

3.6 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES

Tal y como se ha mencionado en la introducción, los núcleos ullazínicos presentan unas propiedades optoelectrónicas y electroquímicas que los sitúan como excelentes candidatos para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos orgánicos.⁶⁰ Entre los factores determinantes para el desarrollo de los dispositivos es importante conocer la energía de los orbitales frontera (E_{HOMO} , E_{LUMO}), la diferencia energética entre dichos orbitales (band gap), el empaquetamiento en estado sólido y su estabilidad. Algunos de estos parámetros se pueden determinar sencillamente de forma experimental. Por ejemplo, los niveles de energía de los orbitales HOMO y LUMO se pueden determinar mediante voltametría cíclica, mientras que el band gap se puede estimar a partir de la absorción de menor energía en el espectro UV-visible.⁹⁸

3.6.1 Espectros de absorción y emisión

Se realizaron los espectros de absorción UV-Vis y de emisión de fluorescencia de algunas de las ullazinas sintetizadas, agrupándolo de tal forma que se pueda observar los cambios en los espectros según los sustituyentes en el pirrol, en el anillo bencénico (N -Ar) y en el alquino así como de algunos de los compuestos derivatizados. Los datos más relevantes se han recogido en la Tabla 8.

En primer lugar, se comparó la absorción y emisión de las ullazinas con ésteres etílicos (**57ba**) y carboxamidas (**57ca**) en el anillo de pirrol. No se observaron diferencias significativas, ambos presentan la banda de absorción menor energía a 390 nm, y el máximo de emisión a 502 y 511 nm, respectivamente. A partir de estos datos se estimó un valor del band gap de 2,81 (**57ba**) y 2,77 (**57ca**) eV (Figura 24, Tabla 8).

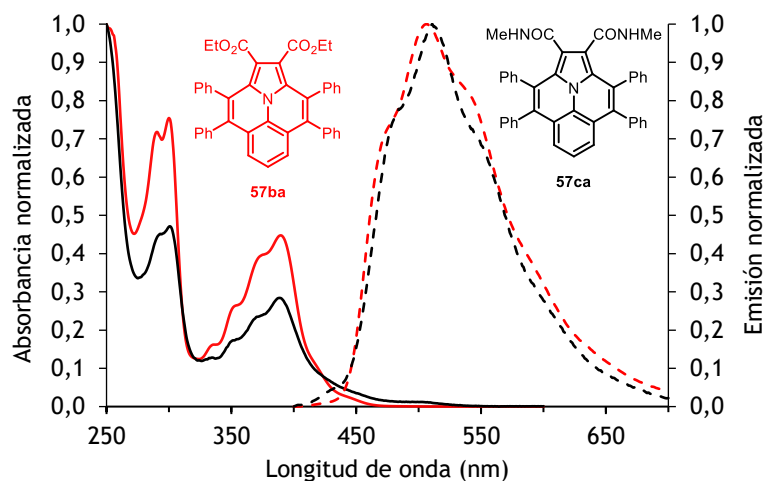


Figura 24. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de las ullazinas **57ba** y **57ca** en DCM.

Las ullazinas sustituidas en la posición *para* del anillo de benceno N -Ar, tanto con grupos electrodonadores (OMe, **57ia**) como electroattractores (CF_3 , **57ka**), presentan bandas en los espectros de absorción y de emisión en longitudes de onda muy similares al análogo de referencia no sustituido **57ba**, con apenas 6 nm de diferencia en la banda de absorción. Así mismo, no hay diferencias significativas entre los dos grupos con band gaps de 2,8 eV en ambos casos (Figura 25, Tabla 8).

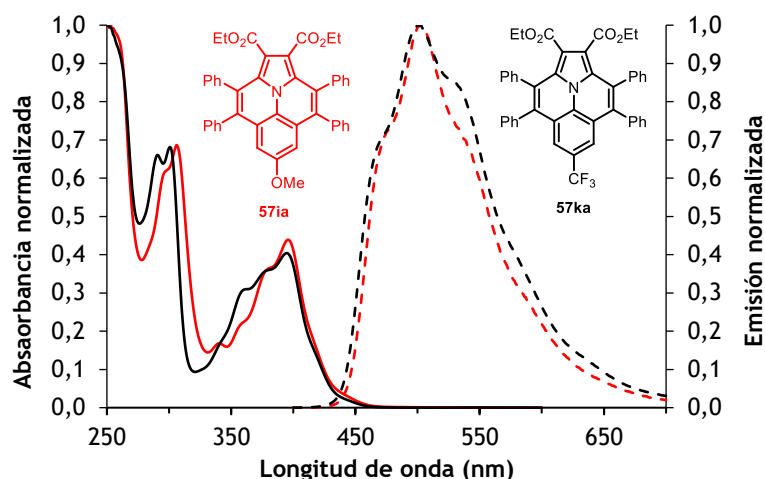


Figura 25. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de las ullazinas **57ia** y **57ka** en DCM.

En las ullazinas con difenilacetilenos sustituidos **57ab**, **57bc** y **57bbc** apenas se observan desplazamientos significativos de las bandas en los espectros de absorción con respecto al difenilacetileno no sustituido **57ba**. Sin embargo, en los espectros de emisión sí aparecen algunas diferencias. Así, al introducir grupos atractores (CF_3 , **57bc**) o la mezcla de donadores y atractores (OMe y CF_3 , **57bbc**) se provoca un desplazamiento batocrómico a 518 y 523 nm respectivamente, lo que se traduce en una disminución de los valores de la diferencia energética HOMO-LUMO (band gap), siendo 2,79 eV para grupos donadores y 2,73 eV para atractores (Figura 26, Tabla 8).

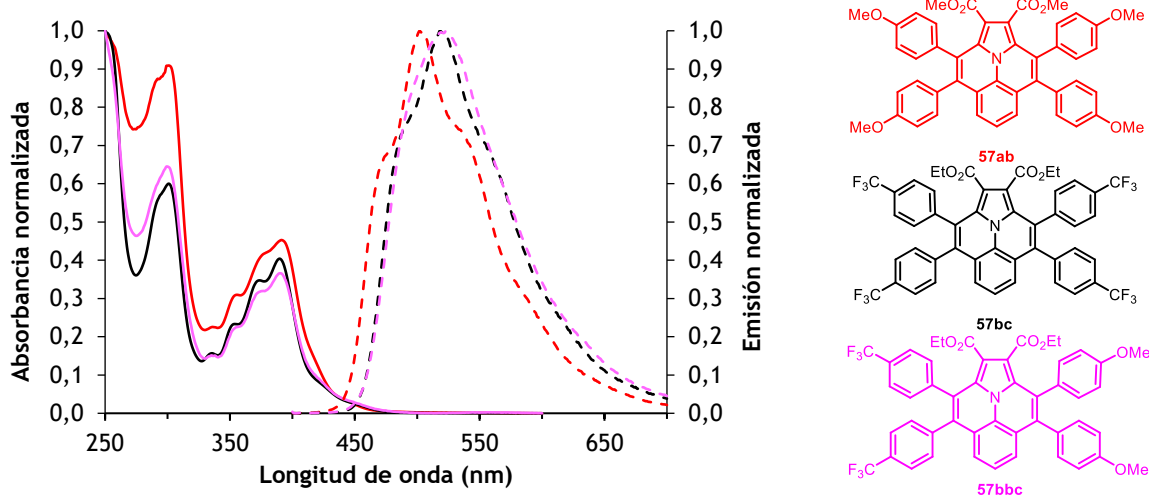


Figura 26. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de las ullazinas **57ab**, **57bc** y **57bbc** en DCM.

En las ullazinas monosustituídas con grupos 2-etiniltiofenilo en las posiciones 5 y 6, y doblemente sustituidas 5,7, que, extienden la conjugación electrónica, se han observado algunos cambios relevantes. La sustitución con el 2-etiniltiofenilo en la posición 5 (**UllaH 5-T**), la más nucleófila de la ullazina, presenta un desplazamiento batocrómico a 432 nm en la banda de menor energía del espectro de absorción, mientras que la doble sustitución en las posiciones 5 y 7 (**UllaH 5,7-T**) muestra un desplazamiento de la banda a 482 nm. Este efecto implica el

desplazamiento de la longitud de onda de intersección con el espectro de emisión a 469 y 497 nm, respectivamente, lo que se traduce en valores de band gap más bajos (2,64 y 2,49 eV, respectivamente). Sin embargo, la introducción del 2-etiniltiofenilo en la posición 6 (**UllaH 6-T**), presenta bandas de absorción muy similares al análogo no sustituido **57ba** (Figura 27, Tabla 8).

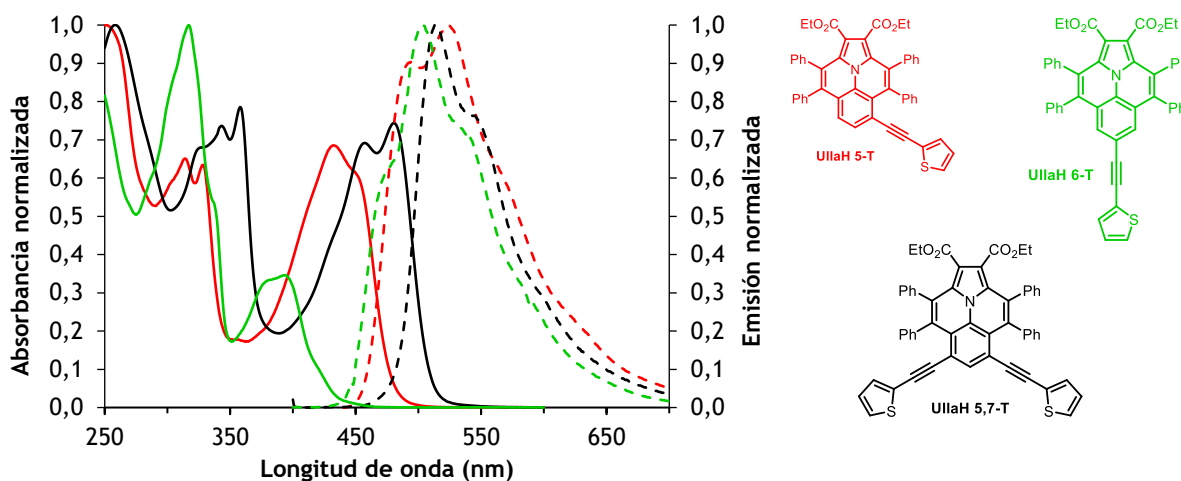


Figura 27. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de las ullazinas **UllaH 5-T**, **UllaH 5,7-T** y **UllaH 6-T** en DCM.

La modificación de los núcleos ullazínicos con arilaminas donadoras proporcionó datos interesantes. Las dos ullazinas 5,7-triarilamino sustituidas, **UllaH 5,7-TAA** y **UllaOMe 5,7-TAA**, presentan espectros de absorción y emisión muy similares, en ambos casos con un band gap de 2,61 eV. La diferencia observada recae en la absorptividad molar, siendo 38501 y 34440 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, respectivamente. La ullazina tetratriarilamino **Ulla 3,4,8,9-TAA** presenta valores de absorción muy similares a la ullazina con grupos *p*- CF_3 **57bc**, por lo que se podría establecer que la sustitución en los grupos arilo del alquino, tanto con grupos electroattractores como electrodonadores, no tiene efectos significativos en la electrónica de las ullazinas. En la ullazina 5,7-difenilcarbazol **UllaOMe 5,7-ACbz** se observa que la banda absorción de menor energía coincide con la de las triarilaminas **UllaH 5,7-TAA** y **UllaOMe 5,7-TAA**, mientras que, el máximo de emisión sufre un desplazamiento hipsocrómico a 526 nm, aunque no se refleja en la diferencia de energía HOMO-LUMO. Una diferencia importante radica en la absorptividad molar, con 9000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ menos que la ullazina **UllaH 5,7-TAA** (Figura 28, Tabla 8).

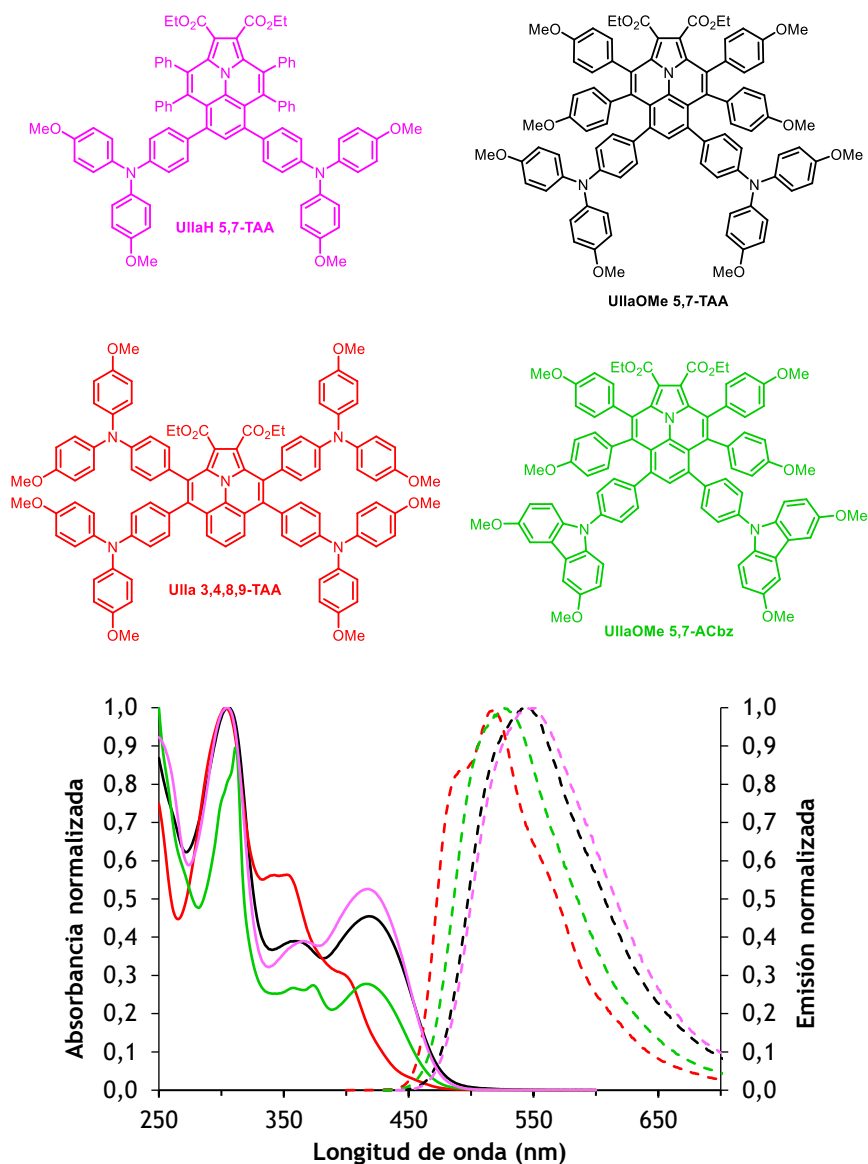


Figura 28. Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de las ullazinas UllaH 5,7-TAA, UllaOMe 5,7-TAA, Ulla 3,4,8,9-TAA y UllaOMe 5,7-ACbz en DCM.

Tabla 8. Datos espectroscópicos de las ullazinas seleccionadas.

Ullazina	$\lambda_{\text{máx abs}}^{[a]}$ [nm]	$\lambda_{\text{máx em}}^{[b]}$ [nm]	$\lambda_{\text{onset}}^{[c]}$ [nm]	$\epsilon_{\text{máx abs}}^{[d]}$ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	$E_{\text{gap ópt.}}^{[e]}$ [eV]
57ba	390	502	442	13651	2,81
57ca	389	511	448	11601	2,77
57ia	396	503	444	18758	2,79
57ka	395	497	440	21366	2,82
57ab	391	502	444	15786	2,79
57bc	390	518	455	25050	2,73
57bbc	390	523	455	13828	2,73
UllaH 5-T	432	524	469	29995	2,64
UllaH 5,7-T	482	513	497	31859	2,49
UllaH 6-T	393	503	444	15007	2,79
UllaH 5,7-TAA	417	551	475	38501	2,61
UllaOMe 5,7-TAA	418	542	476	34440	2,61
Ulla 3,4,8,9-TAA	393	518	455	27219	2,73
UllaOMe 5,7-ACbz	416	526	470	29424	2,64

^a Máximo de la banda de absorción de menor energía. ^b Máximo de emisión. ^c Calculado a partir de la intersección del espectro de absorción normalizado a la banda de menor energía con el espectro de emisión normalizado. ^d Coeficiente de extinción molar perteneciente a la banda de menor energía. ^e Calculado partir de λ_{onset} .

3.6.2 Voltametría cíclica

Una parte importante del estudio, en combinación con las propiedades optoelectrónicas, incluye la electroquímica de estos sistemas ullazínicos. La determinación de los niveles de energía de los orbitales HOMO y LUMO es clave para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos, ya que, en las células solares de perovskita, el HOMO del HTM debe ser más alto en energía que el nivel máximo de la banda de valencia (VBM) de la perovskita para así aumentar la extracción de huecos y minimizar las pérdidas de energía en las interfaces; al mismo tiempo, el LUMO debe ser más alto en energía que la banda de conducción de la perovskita para bloquear los electrones y así suprimir la recombinación de carga (Figura 29).^{23,60b}

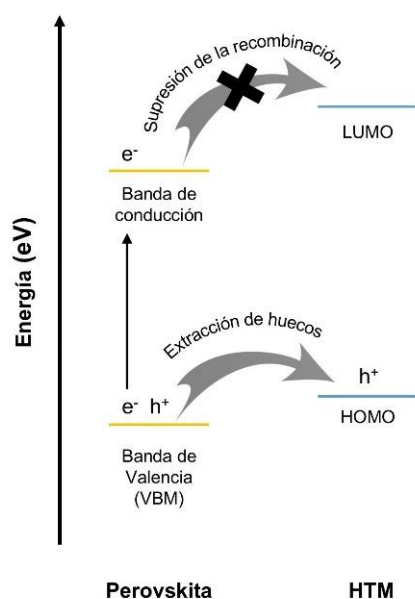


Figura 29. Diagrama energético de los niveles de energía de los HTM y la perovskita para una buena extracción de huecos desde la perovskita al HTM y evitar la recombinación de carga bloqueando el paso de los electrones al HTM.

Así, se realizó el voltamograma cíclico de algunas ullazinas utilizadas para la evaluación de las propiedades electroquímicas. En este caso se han agrupado en dos figuras: a) las ullazinas sintetizadas mediante la doble anulación oxidante (Figura 30) y b) las sintetizadas mediante derivatizaciones (Figura 31). Los datos obtenidos y calculados a partir de estas medidas se recogen en la Tabla 9.

El análisis de la voltametría cíclica de los azapirenos de la Figura 30 sugiere un único proceso de oxidación “quasi-reversible” para la ullazina sin sustitución (**57ba**) y patrones de oxidación similares según el tipo de sustituyente.¹⁰¹ Así, las ullazinas con grupos electrodonadores (*p*-OMe) en el *N*-Ar y en el diarilacetileno (**57ia** y **57ab**) presentan dos procesos de oxidación, el primero “quasi-reversible” y el segundo irreversible, con un potencial de oxidación de 0,452 y 0,364 V para el primero, respectivamente. El mismo efecto se ha observado para los grupos electroattractores (*p*-CF₃, **57ka** y **57bc**) con valores de 0,624 y 0,648 V para el primer potencial de oxidación, respectivamente (Figura 30, Tabla 9).

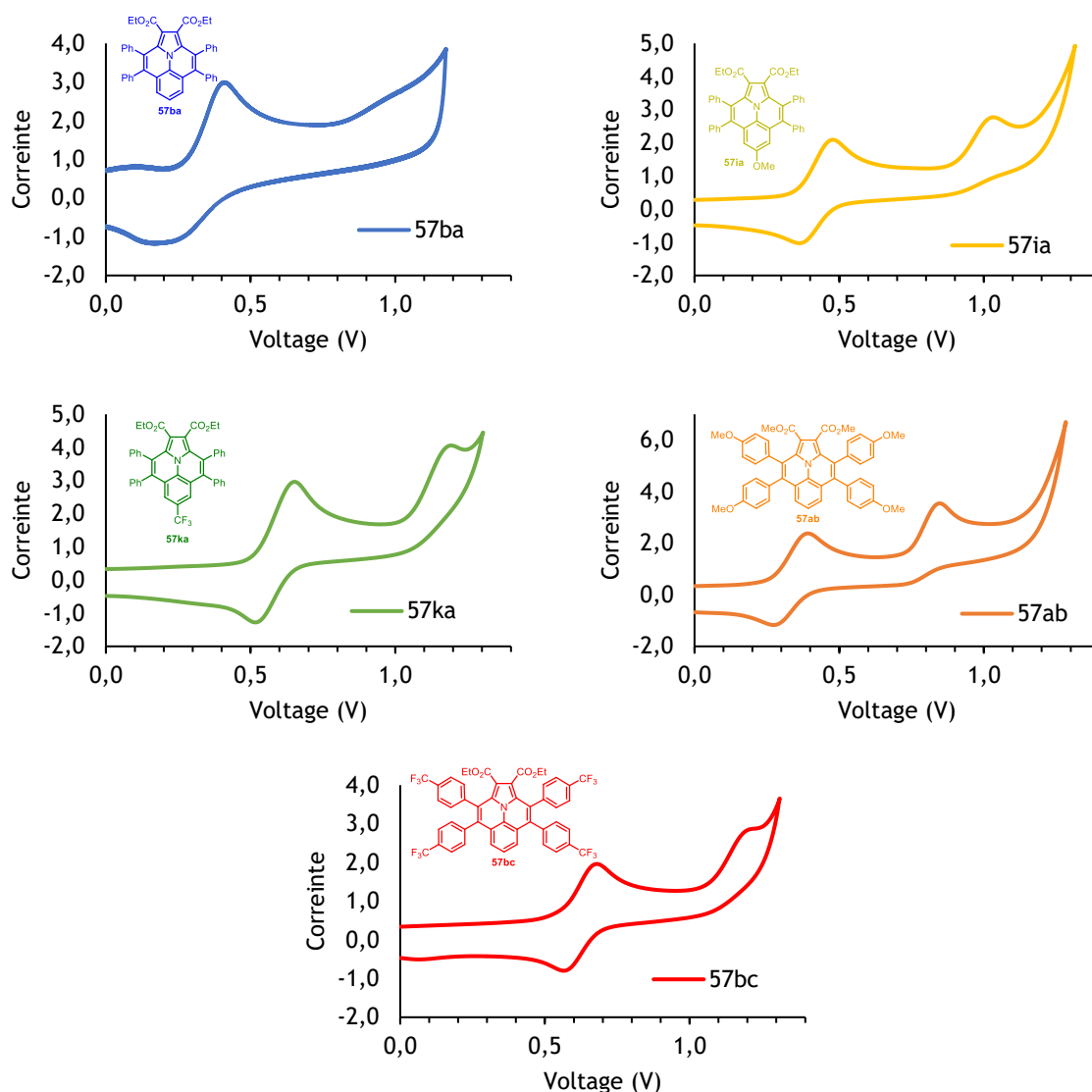


Figura 30. Voltamograma cíclico de las ullazinas **57ba**, **57ia**, **57ka**, **57ab** y **57bc** referenciado al ferroceno en DCM. Disolución 0,1 M de Bu_4NPF_6 como electrolito, electrodo de trabajo de grafito, (Ag/Ag^+) como electrodo de referencia, y contraelectrodo de Pt, a una velocidad de 100 mV/s.

A continuación, se realizaron las medidas de voltametría cíclica de algunas ullazinas derivatizadas. El voltamograma cíclico de la ullazina con unidades de 2-etiniltiofeno en las posiciones 5 y 7 (**UllaH 5,7-T**) presenta dos picos de oxidación, similar a las ullazinas con grupos electrodonadores (*p*-OMe) en el *N*-Ar y en el diarilacetileno (**57ia** y **57ab**), pero con un valor para el primer potencial de oxidación más bajo (0,260 V) y un valor de la energía del HOMO de -5,06 eV. Las ullazinas con grupos triarilamino (**UllaOMe 5,7-TAA** y **Ulla 3,4,8,9-TAA**) y carbazol (**UllaOMe 5,7-ACbz**) muestran cambios significativos en el voltamograma cíclico al observarse tres picos de oxidación en los tres ejemplos y una disminución del potencial de oxidación con respecto a las ullazinas **57**, lo que supone la obtención de valores de energía para el HOMO más altos (Figura 31, Tabla 9).

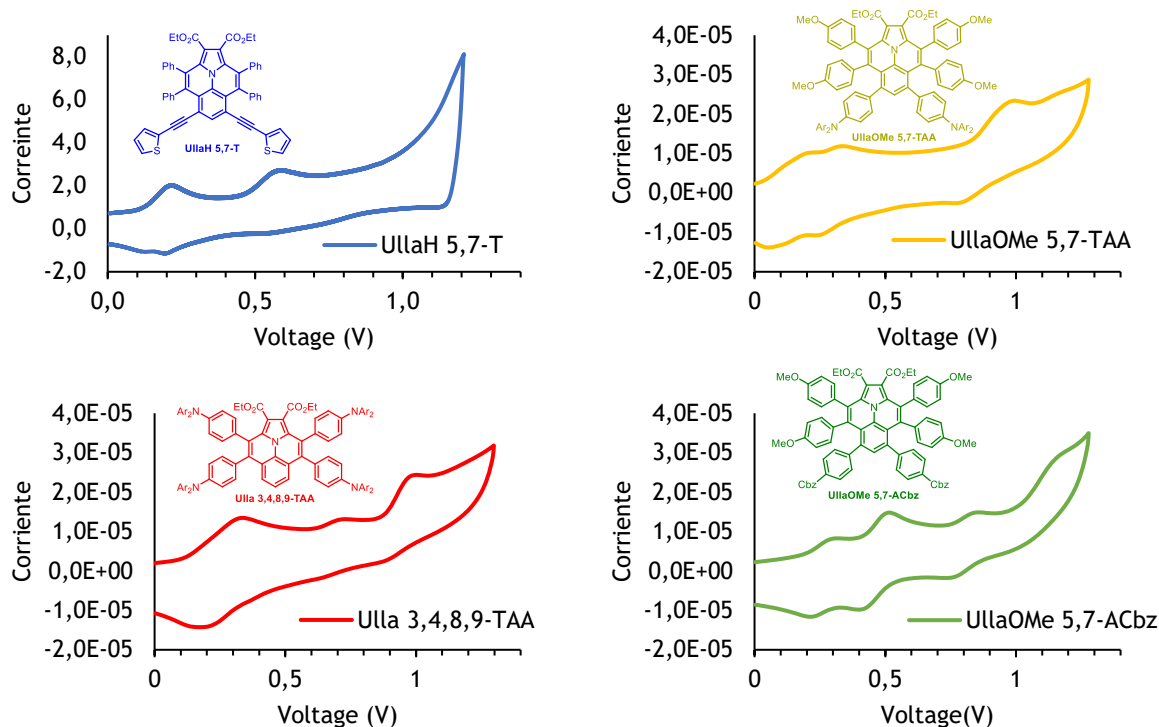


Figura 31. Voltamograma cíclico de las ullazinas derivatizadas **UllaH 5,7-T**, **UllaOMe 5,7-TAA**, **Ulla 3,4,8,9-TAA** y **UllaOMe 5,7-ACbz** referenciado al ferroceno en DCM. Disolución 0,1 M de Bu_4NPF_6 como electrolito, electrodo de trabajo de grafito, (Ag/Ag^+) como electrodo de referencia, y contraelectrodo de Pt, a una velocidad de 100 mV/s.

Tabla 9. Datos electroquímicos de las ullazinas seleccionadas.

Ullazina	Potencial de oxidación ^[a] [V]	HOMO ^[b] [eV]	LUMO ^[c] [eV]
57ba	0,416	-5,22	-2,41
57ia	0,452	-5,25	-2,46
57ka	0,624	-5,42	-2,60
57ab	0,364	-5,16	-2,37
57bc	0,648	-5,45	-2,72
UllaH 5,7-T	0,260	-5,06	-2,57
UllaOMe 5,7-TAA	0,161	-4,96	-2,35
Ulla 3,4,8,9-TAA	0,282	-5,08	-2,35
UllaOMe 5,7-ACbz	0,267	-5,07	-2,43

^a Obtenido a partir del voltamograma de onda cuadrada (SWV) referenciado al ferroceno. ^b Calculado a partir del potencial de oxidación con la fórmula: $E(\text{HOMO}) = -e[E_{\text{ox}}^{\text{onset}} \text{ vs } (\text{Fc}/\text{Fc}^+) + 4.80]$.¹⁰² ^c Calculado a partir de la diferencia entre el band gap óptico y el HOMO.

3.6.3 Propiedades fotovoltaicas

Una vez determinadas las propiedades ópticas y electroquímicas de las ullazinas sintetizadas, se estableció una colaboración con el grupo del Prof. Nazario Martín, Universidad Complutense de Madrid, para realizar pruebas de dichas ullazinas como HTMs en células solares de perovskita. A partir de los datos obtenidos en los espectros de absorción y emisión y en la voltametría cíclica, se seleccionaron las ullazinas **UllaOMe 5,7-TAA**, **Ulla 3,4,8,9-TAA** y **UllaOMe 5,7-ACbz** para la fabricación de los dispositivos ya que sus niveles de energía

presentan valores similares a los del Spiro-OMeTAD de referencia.^{60b} Además, los niveles de energía HOMO-LUMO de estas ullazinas encajan favorablemente con la perovskita empleada y el electrodo de Au (Figura 32).

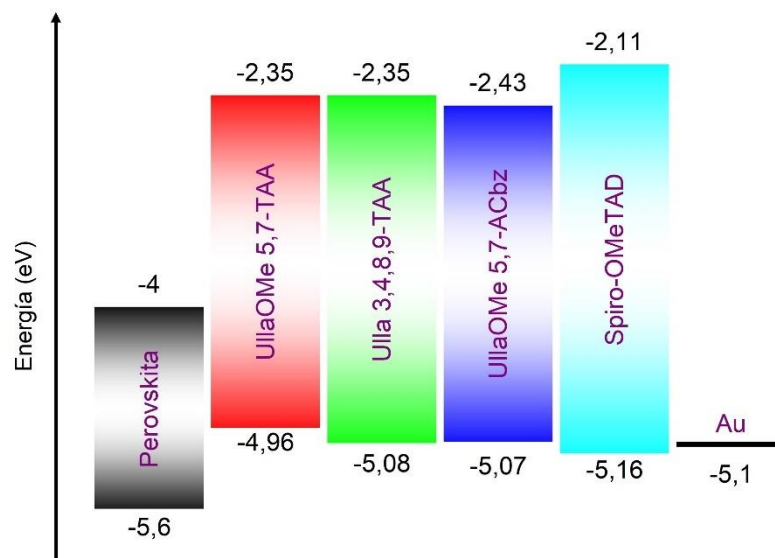


Figura 32. Niveles de energía de los orbitales moleculares frontera de las ullazinas seleccionadas y el Spiro-OMeTAD.

Las pruebas fotovoltaicas con los HTMs ullazínicos han sido realizadas en PSCs tipo n-i-p con configuraciones de dispositivos que comprenden FTO/SnO₂/Perovskita/Ulla/Au (Figura 33).¹⁰³ La composición de la perovskita está dominada por FA_{0,3}MA_{0,7}PbI₃ (FA: formamidinio, MA: metilamonio), y las ullazinas usadas como HTMs han sido dopadas con Li-TFSI y Co-TFSI (litio- y cobalto bis(trifluorometanosulfonil)imida, respectivamente).^{18,23} Con el fin de mejorar la morfología de las capas de HTM y la solubilidad del Li-TFSI, se añadió *t*-BP (4-*tert*-butilpiridina) a las disoluciones de las ullazinas que se depositaron mediante recubrimiento por centrifugación (*spin coating*).^{60b}

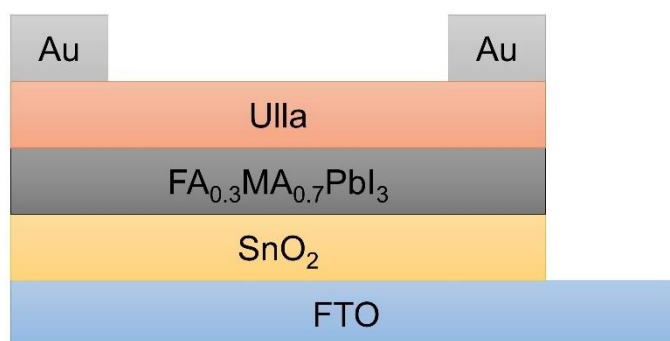


Figura 33. Arquitectura de las células solares de perovskita probadas para las ullazinas.

La fabricación de los dispositivos en este tipo de arquitecturas sigue un proceso de varios y meticulosos pasos. En primer lugar se corta el cristal compuesto por FTO en forma rectangular, se pasa por una serie de disolventes para limpiar posibles impurezas en la superficie y se cubre una parte con cinta adhesiva (parte que tiene que quedar sin recubrir para la deposición del Au)

(Figura 34a). Luego se recubre con una disolución de SnO₂ en agua destilada (proporción 1:6) mediante el *spin coating* a una velocidad de 4000 rpm durante 35 s y se deja en una placa calefactora a 150 °C durante 30 min para evaporar el disolvente (*annealing*) (Figura 34b). Posteriormente se limpian con ozono y se pasan a unas placas de Petri para evitar impurezas en la superficie.

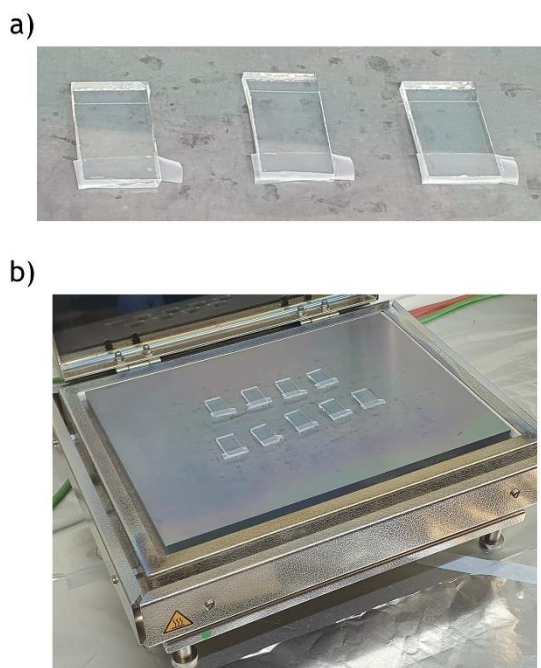


Figura 34. a) Cristal de FTO cubierto con cinta adhesiva. b) *Annealing* del SnO₂.

La deposición de las siguientes capas del “*sandwich*” tiene lugar en caja seca, debido a la oxidación de la perovskita. Es por ello que se transfieren las placas de Petri a la caja seca y se sigue con el proceso, similar al descrito. Primeramente se deposita la perovskita sobre el SnO₂ mediante el *spin coating* a una velocidad de 6000 rpm durante 30 s (a los 22 s se añade tolueno como “*antisolvent*” para mejorar la morfología de la capa de perovskita) y se evapora el disolvente a 150 °C durante 10 min con el *annealing*.⁹⁸ A continuación se añade la disolución de la ullazina (30 mM en clorobenceno) con los dopantes y la *t*-BP mediante el *spin coating* a una velocidad de 3000 rpm durante 20 s sobre la capa de perovskita. Una vez terminado, se extraen de la caja seca para permitir la oxidación de los HTM al aire. Al día siguiente se vuelven a introducir en la caja seca para la deposición del electrodo de Au (80 nm) (Figura 35a). Finalmente, contruidos los dispositivos, se miden los parámetros correspondientes en un simulador de luz solar VeraSol LED (Newport) (Figura 35b).^{16,98a}

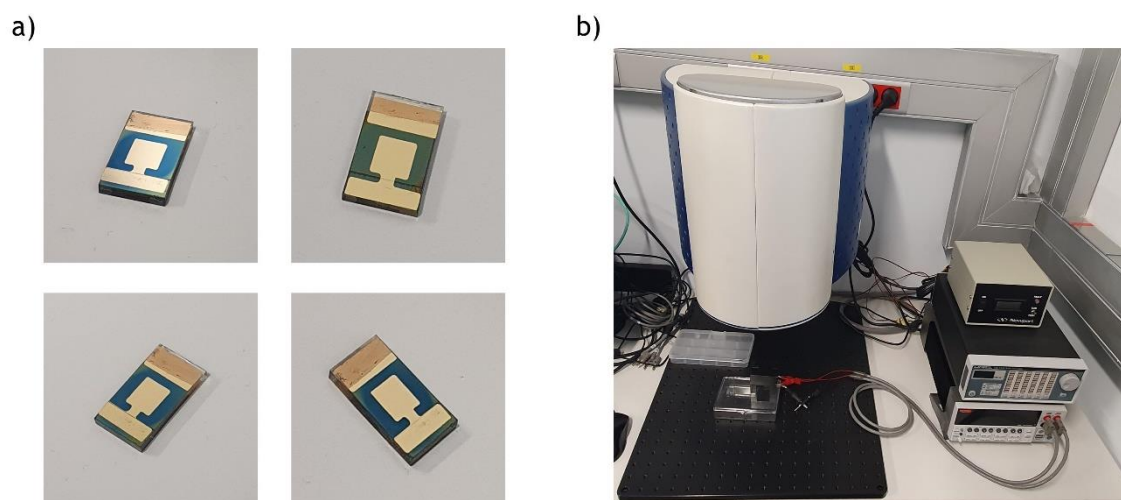


Figura 35. a) Células solares de perovskita con la UllaOMe 5,7-TAA. b) Equipo que imita la luz solar para la medición de los parámetros de los dispositivos fotovoltaicos.

En los ensayos preliminares con las ullazinas, se ha obtenido respuesta fotovoltaica con la **UllaOMe 5,7-TAA**. Los dispositivos fabricados con esta ullazina requieren largos tiempos de oxidación. Se observan aumentos de eficiencia durante dos semanas e incluso rendimientos estables después de tres meses (efecto aún bajo observación) (Figura 36, Tabla 10).

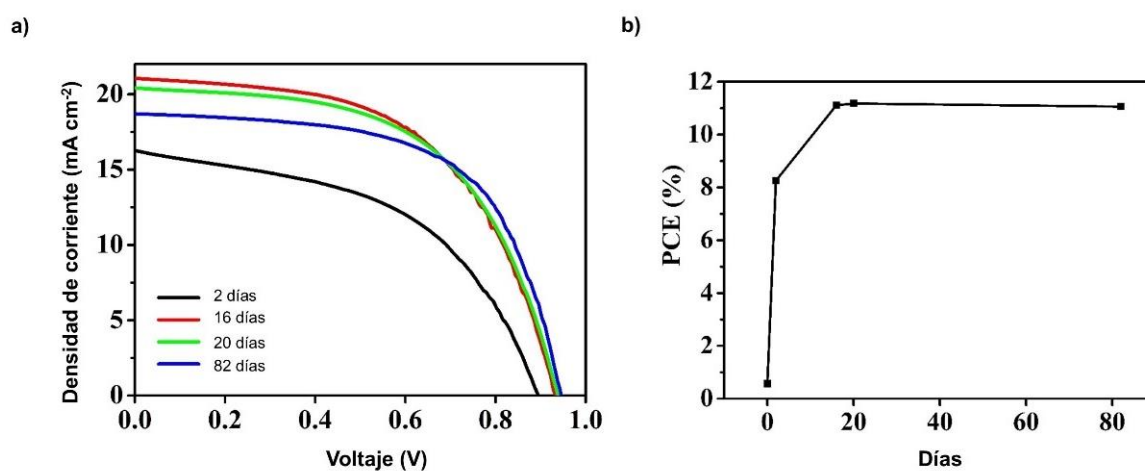


Figura 36. a) Curva J/V de las células solares fabricadas con la UllaOMe 5,7-TAA en función del tiempo de oxidación. b) Evolución de la eficiencia con el tiempo de oxidación de las células solares fabricadas con la UllaOMe 5,7-TAA.

Tabla 10. Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos PSC con la UllaOMe 5,7-TAA.

Tiempo de oxidación	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
0	0,66	5,82	14,89	0,57
2 días	0,89	18,78	49,41	8,26
16 días	0,93	21,66	55,16	11,11
20 días	0,94	21,18	56,14	11,18
82 días	0,95	19,15	60,81	11,06

Después de una serie de optimizaciones preliminares de parámetros como el tiempo de oxidación de las ullazinas al aire una vez depositadas, la velocidad y el tiempo del spin coating (que influye en el grosor de la capa), la distancia de pipeteo para el *spin coating*...etc, se llegó a eficiencias del 11% (PCE), resultado prometedor acercándose a la eficiencia del casi 18% del Spiro-OMeTAD de referencia, con margen de mejora para futuras optimizaciones (Figura 37).

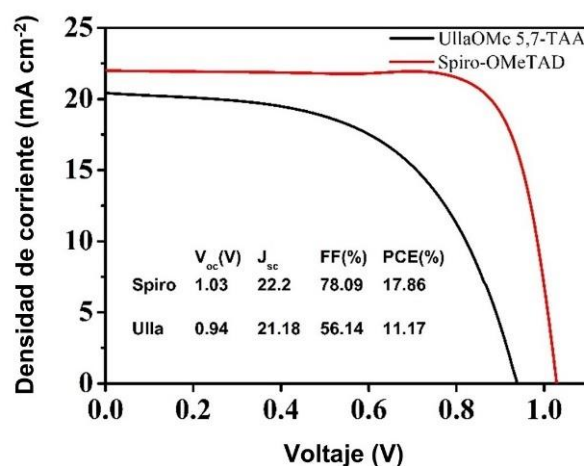


Figura 37. Curva J/V de las células solares fabricadas con la UllaOMe 5,7-TAA y el Spiro-OMeTAD de referencia.

4 METODOLOGÍA

4.1 MÉTODOS GENERALES

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmosfera inerte de Argón y con disolventes secos sobre tamices moleculares a menos que se indiquen otras condiciones. Los reactivos disponibles comercialmente se compraron en proveedores químicos como Acros Organics Ltd., Aldrich Chemical Co. Ltd., Alfa Aesar, Fluorochem Ltd., Strem Chemicals Inc. o TCI Europe N.V. y usados sin más purificación, salvo que se indique lo contrario. Para las reacciones asistidas por microondas se usó el CEM Discover 2.0.

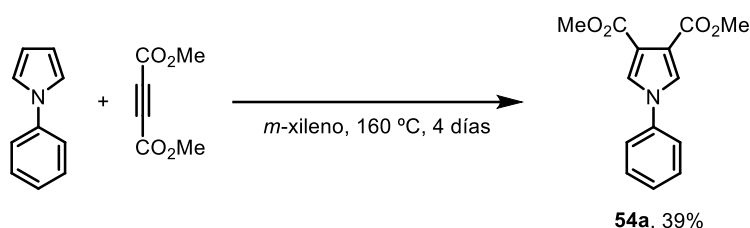
En las cromatografías en capa fina se emplearon placas de aluminio con gel de sílice 60 F254 Merck. Las manchas se visualizaron con luz UV (254 y 360 nm) o por tratamiento con KMnO_4 (disolución de 1.5 g de permanganato potásico, 10 g de bicarbonato potásico y 1.25 mL de NaOH al 10% en 200 mL de agua) con decapadores. En las cromatografías en columna a presión se empleó gel de sílice 60 (230-400 mesh ASTM) Merck con los eluyentes indicados.

Los experimentos de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se realizaron en espectrómetros Varian Inova 500MHz o Varian Mercury 300MHz. Los desplazamientos químicos están referenciados a picos del disolvente residual (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Las constantes de acoplamiento J se expresan en Hertz (Hz). Las multiplicidades se abrevian de la siguiente manera: s = singlete, d = doblete, t = triplete, c = cuartete, m = multiplete o como una combinación de ellos. Las multiplicidades de las señales de RMN de ^{13}C se determinaron mediante experimentos DEPT.

Se realizó la espectrometría de masas en un espectrómetro Bruker micro TOF. Los espectros UV-vis se registraron en un espectrofotómetro Jasco V-750 y los espectros de emisión en un fluorímetro FS5 de Edinburgh Instruments. El análisis cristalográfico de rayos X se realizó en las instalaciones del CACTUS de la Universidad de Santiago de Compostela. La voltametría cíclica se realizó usando un potenciostato WaveNow^{XV} de Pine Research en una cubeta de bajo volumen (5 mL aprox) empleando el software AfterMath[®].

Los rendimientos se refieren a compuestos aislados estimados en una pureza > 95%, determinados por análisis de ^1H -RMN y CG capilar.

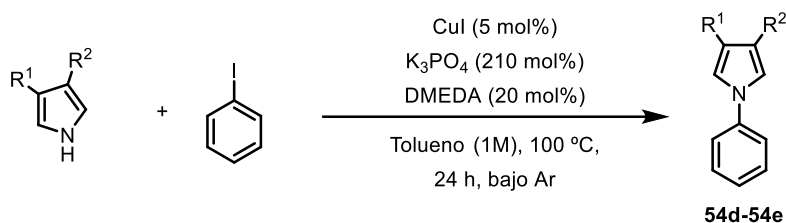
4.2 SÍNTESIS DE LAS SUSTANCIAS DE PARTIDA

4.2.1 Síntesis de los *N*-arilpirroles 54

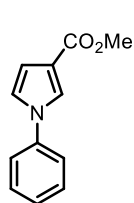
En un matraz de fondo redondo provisto de barra magnética se introdujo *N*-fenilpirrol (2,86 g, 20 mmol, 1 equiv), acetilendicarboxilato de dimetilo (5,68 g, 40 mmol, 2 equiv) en 50 mL de *m*-xileno. La disolución se calentó a reflujo durante 4 días. Tras la evaporación del *m*-xileno, el residuo resultante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice como fase estacionaria y Hexano/AcOEt (8:2) como eluyente, obteniéndose 2 g (39 %) de **54a** como un sólido blanco. Los datos espectroscópicos son coincidentes con los descritos en bibliografía.⁹¹

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,60 (s, 2H), 7,53 – 7,31 (m, 5H), 3,86 (s, 6H),

¹³C-RMN, DEPT (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 163,8 (CO), 138,9 (C), 129,9 (CH), 127,7 (CH), 126,4 (CH), 121,2 (CH), 117,4 (C), 51,6 (CH₃).



En un matraz de fondo redondo provisto de una barrita magnética se introducen los pirroles correspondientes (2 mmol, 1 equiv), CuI anhidro (19 mg, 0,1 mmol, 5 mol%), K₃PO₄ (891,5 mg, 4,2 mmol, 2,1 equiv), yodobenceno (0,268 mL, 2,4 mmol, 1,2 equiv) en tolueno seco (2 mL). La suspensión resultante se burbujeó con argón y a continuación se añadió DMEDA (0,043 mL, 0,4 mmol, 0,2 equiv). La mezcla resultante se calentó a 100 °C durante toda la noche. A continuación, la mezcla de reacción se disolvió en AcOEt y se filtró sobre celita. El crudo de reacción se purificó mediante columna cromatográfica sobre gel de sílice usando una mezcla de Hexano/AcOEt (9:1) como eluyente obteniéndose el *N*-fenilpirrol correspondiente.

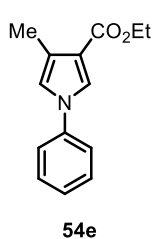
***N*-fenilpirrol-3-carboxilato de metilo (54d)^{93a}**

Reactivos: 1H-pirrol-3-carboxilato de metilo (250,3 mg, 2 mmol, 1 equiv), yodobenceno (0,27 mL, 2,4 mmol, 1,2 eq). Cantidad de **54d** obtenido: 359,9 mg (89%), sólido blanco.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,67 – 7,59 (m, 1H), 7,46 – 7,17 (m, 5H), 7,00 – 7,92 (m, 1H), 6,70 (dd, *J* = 3,1 y 1,7 Hz, 1H), 3,78 (s, 3H).

¹³C-RMN, DEPT (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 165,1 (CO), 139,8 (C), 129,8 (CH), 126,9 (CH), 124,4 (CH), 121,0 (CH), 120,6 (CH), 117,9 (C), 111,6 (CH), 51,3 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₁₂H₁₂NO₂ [M+H]⁺: 202,0863, encontrada 202,0867.

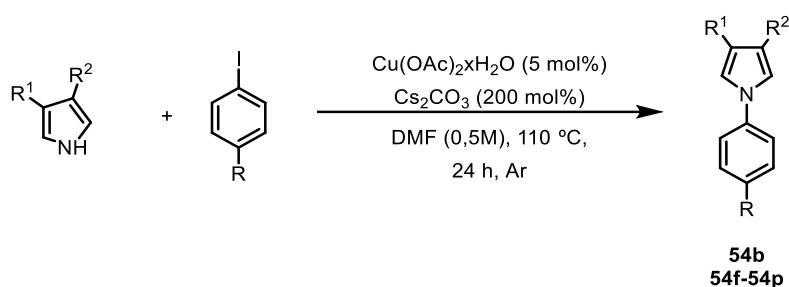
**4-Metil-N-fenilpirrol-3-carboxilato de etilo (54e)^{93a}**

Reactivos: 4-metilpirrol-3-carboxilato de etilo (306,4 mg, 2,0 mmol, 1 equiv), yodobenceno (0,27 mL, 2,4 mmol, 1,2 equiv). Cantidad de **54e** obtenido: 436.4 mg (95%), líquido amarillo oscuro.

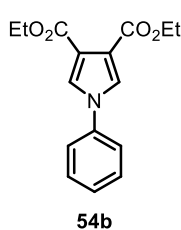
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,65 (dd, *J* = 2,5 y 1,0 Hz, 1H), 7,46 – 7,33 (m, 4H), 7,31 – 7,24 (m, 1H), 6,82 (dq, *J* = 2,1 y 1,0 Hz, 1H), 4,30 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 2,34 (s, 3H), 1,36 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H).

¹³C-RMN, DEPT (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 165,2 (CO), 139,9 (C), 129,7 (CH), 126,4 (CH), 124,8 (CH), 123,1 (C), 120,5 (CH), 119,0 (CH), 116,7, 59,5 (CH₂), 14,5 (CH₃), 11,8 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada for C₁₄H₁₆NO₂ [M+H]⁺ 230,1176, encontrada 230,1178.



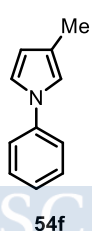
Los *N*-fenilpirroles **54b** and **54f-54p** se prepararon siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.^{93b} En un matraz de fondo redondo provisto de barrita magnética se preparó una disolución de Cu(OAc)₂·H₂O (20 mg, 0,1 mmol, 5 mol%) en DMF (4 mL). A continuación, se añadió el correspondiente yoduro de arilo (2,4 mmol, 1,2 equiv), pirrol (2 mmol, 1 equiv), y carbonato de cesio (1,3 g, 4 mmol, 2 equiv) bajo atmosfera de argón. La mezcla se calentó a 110 °C durante 24 h. Tras enfriarse hasta ta, la mezcla se disolvió en AcOEt y se lavó con agua (3x). La fase orgánica se secó sobre MgSO₄ y se concentró a vacío en el rotavapor. El crudo de reacción se purificó mediante columna cromatográfica sobre gel de sílice usando la mezcla de disolventes apropiada como eluyente para dar lugar al *N*-arilpirrol correspondiente.

**N-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo (54b)**

Reactivos: 3,4-pirroldicarboxilato de dietilo (422,4 mg, 2,0 mmol, 1 equiv), yodobenceno (0,27 mL, 2,4 mmol, 1,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt (8:2). Cantidad de **54b** obtenida: 219,9 mg (38%), sólido blanco. Los datos espectroscópicos coinciden con los descritos en la bibliografía.¹⁰⁴

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,59 (s, 2H), 7,52 – 7,33 (m, 5H), 4,33 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 1,36 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 163,5 (CO), 139,1 (C), 129,9 (CH), 127,7 (CH), 126,0 (CH), 121,2 (CH), 117,9 (C), 60,4 (CH₂), 14,3 (CH₃).

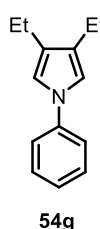
**3-Metil-N-fenilpirrol (54f)**

Reactivos: 3-metilpirrol (162.2 mg, 2.0 mmol, 1 equiv), yodobenceno (0,27 mL, 2,4 mmol, 1,2 equiv). Disolvente usado: Hexano. Cantidad de **54f** obtenida: 129 mg (41%), sólido blanco.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,45 – 7,32 (m, 4H), 7,24 – 7,17 (m, 1H), 7,00 (d, *J* = 2,8 Hz, 1H), 6,88 (s, 1H), 6,18 (d, *J* = 2,8 Hz, 1H), 2,18 (s, 3H).

¹³C-RMN, DEPT (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 140,8 (C), 129,5 (CH), 125,1 (CH), 121,1 (C), 120,0 (CH), 118,9 (CH), 117,1 (CH), 112,0 (CH), 12,0 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para $C_{11}H_{12}N$ $[M+H]^+$: 158,0964, encontrada 158,0961.



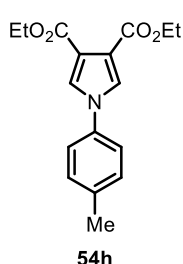
3,4-Dietil-N-fenilpirrol (54g)

Reactivos: 3,4-dietilpirrol (246,4 mg, 2,0 mmol, 1 equiv), yodobenceno (0,27 mL, 2,4 mmol, 1,2 equiv). Disolvente usado: Hexano. Cantidad de **54g** obtenida: 260,9 mg (65%), líquido naranja.

¹H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,46 – 7,31 (m, 4H), 7,16 (ddt, $J = 7,0$ y 5,9, 2,0 Hz, 1H), 6,85 (s, 2H), 2,50 (q, $J = 7,5$ Hz, 4H), 1,25 (t, $J = 7,5$ Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 140,9 (C), 129,4 (CH), 127,2 (C), 124,5 (CH), 119,5 (CH), 115,7 (CH), 18,5 (CH_2), 14,4 (CH_3).

HRMS (APCI) calculada para $C_{14}H_{18}N$ $[M+H]^+$: 200,1434, encontrada 200,1430.



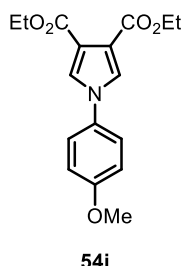
N-(4-metilfenil)pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo (54h)

Reactivos: 3,4-pirroidicarboxilato de dietilo (422,4 mg, 2,0 mmol, 1 equiv), 4-yodotolueno (523,2 mg, 2,4 mmol, 1,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt (8:2). Cantidad de **54h** obtenida: 146,4 mg (20%), sólido blanco.

¹H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,53 (s, 2H), 7,33 – 7,18 (m, 4H), 4,31 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 2,37 (s, 3H), 1,34 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 163,5 (CO), 137,7 (C), 136,7 (C), 130,4 (CH), 126,1 (CH), 121,1 (CH), 117,6 (C), 60,4 (CH_2), 20,9 (CH_3), 14,3 (CH_3).

HRMS (APCI) calculada para $C_{17}H_{20}NO_4$ $[M+H]^+$: 302,1387, encontrada 302,1394.



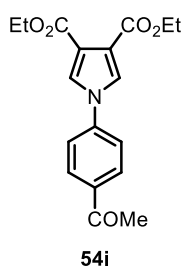
N-(4-metoxifenil)pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo (54i)

Reactivos: 3,4-pirroidicarboxilato de dietilo (422,4 mg, 2,0 mmol, 1 equiv), 4-yodoanisol (561,7 mg, 2,4 mmol, 1,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt (8:2). Cantidad de **54i** obtenida: 124,3 mg (20%), sólido blanco.

¹H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,49 (s, 2H), 7,32 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 6,97 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 4,33 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 3,85 (s, 3H), 1,36 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 163,6 (CO), 159,1 (C), 132,5 (C), 126,4 (CH), 122,9 (CH), 117,4 (C), 114,9 (CH), 60,4 (CH_2), 55,6 (CH_3), 14,3 (CH_3).

HRMS (APCI) calculada para $C_{17}H_{20}NO_5$ $[M+H]^+$: 318,1336, encontrada 318,1333.



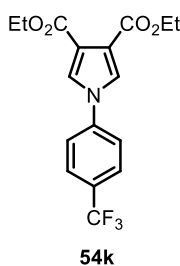
N-(4-acetilfenil)pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo (54j)

Reactivos: 3,4-pirroidicarboxilato de dietilo (211,2 mg, 1,0 mmol, 1 equiv), $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (10,0 mg, 0,05 mmol, 0,050 equiv), 4-yodoacetofenona (295,3 mg, 1,2 mmol, 1,2 equiv), carbonato de cesio (651 mg, 2,0 mmol, 2 equiv) y DMF (2 mL). Disolventes usados: Hexano/AcOEt (8:2). Cantidad de **54j** obtenida: 131,7 mg (40%), sólido blanco.

¹H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,12 – 8,02 (m, 2H), 7,64 (s, 2H), 7,56 – 7,46 (m, 2H), 4,33 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 2,62 (s, 3H), 1,35 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 196,4 (CO), 163,2 (CO), 142,2 (C), 135,9 (C), 130,3 (CH), 125,5 (CH), 120,5 (CH), 118,7 (C), 60,6 (CH_2), 26,6 (CH_3), 14,3 (CH_3).

HRMS (APCI) calculada por $C_{18}H_{20}NO_5$ $[M+H]^+$: 330,1336, encontrada 330,1336.

**N-(4-(trifluorometil)fenil)pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo (54k)**

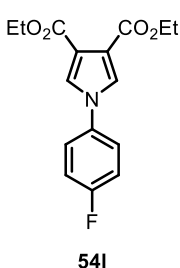
Reactivos: 3,4-pirroldicarboxilato de dietilo (422,4 mg, 2,0 mmol, 1 equiv), 1-yodo-4-(trifluorometil)benceno (652,8 mg, 2,4 mmol, 1,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt (8:2). Cantidad de **54k** obtenida: 436,6 mg (61%), sólido blanco.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,75 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,62 (s, 2H), 7,55 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H), 4,33 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 1,36 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 163,2 (CO), 141,6 (C), 129,7 (q, *J* = 33,2 Hz, C), 127,3 (q, *J* = 3,8 Hz, CH), 125,5 (CH), 123,6 (q, *J* = 272,3 Hz, CF₃), 121,1 (CH), 118,8 (C), 60,6 (CH₂), 14,3 (CH₃).

¹⁹F-RMN (282 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -62,55.

HRMS (APCI) calculada para C₁₇H₁₇F₃NO₄ [M+H]⁺: 356,1104, encontrada 356,1113.

**N-(4-(fluorofenil)pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo (54l)**

Reactivos: 3,4-pirroldicarboxilato de dietilo (422,4 mg, 2,0 mmol, 1 equiv), 1-fluoro-4-yodobenceno (0,27 mL, 2,4 mmol, 1,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt (8:2). Cantidad de **54l** obtenida: 430 mg (24%), sólido blanco.

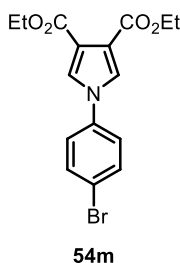
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,52 (s, 2H), 7,46 – 7,32 (m, 2H), 7,27 – 7,11 (m, 2H), 4,34 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 1,36 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 163,4 (CO), 161,8 (d, *J* = 248,3 Hz, C), 135,4 (d, *J* = 3,2 Hz, C), 126,2 (CH), 123,2 (d, *J* = 8,5 Hz, CH), 118,0

(C), 116,8 (d, *J* = 23,1 Hz, CH), 60,5 (CH₂), 14,3 (CH₃).

¹⁹F-RMN (471 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -113,59.

HRMS (APCI) calculated for C₁₆H₁₆FNO₄ [M]⁺: 305,1058, found 305,1057.

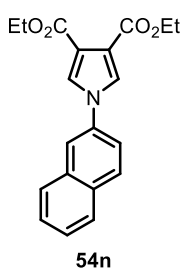
**N-(4-(bromofenil)pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo (54m)**

Reactivos: 3,4-pirroldicarboxilato de dietilo (422,4 mg, 2,0 mmol, 1 equiv), 1-bromo-4-yodobenceno (679,2 mg, 2,4 mmol, 1,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt (8:2). Cantidad de **54m** obtenida: 317,1 mg (43%), sólido blanco.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,64 – 7,58 (m, 2H), 7,55 (s, 2H), 7,33 – 7,27 (m, 2H), 4,33 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 1,36 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 163,3 (CO), 138,1 (C), 133,1 (CH), 125,8 (CH), 122,7 (CH), 121,2 (C), 118,3 (C), 60,6 (CH₂), 14,3 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₁₆H₁₇BrNO₄ [M+H]⁺: 366,0335, encontrada 366,0332.

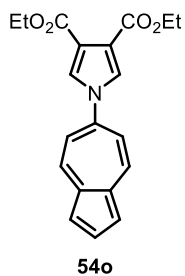
**1-(Naftalen-2-il)-1H-pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo (54n)**

Reactivos: 3,4-pirroldicarboxilato de dietilo (422,4 mg, 2,0 mmol, 1 equiv), 2-yodonaftaleno (609,8 mg, 2,4 mmol, 1,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt (8:2). Cantidad de **54n** obtenida: 414,6 mg (61%), sólido blanco.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,94 (ddd, *J* = 9,7, 6,1 y 3,5 Hz, 1H), 7,90 – 7,79 (m, 3H), 7,74 – 7,68 (m, 2H), 7,60 – 7,48 (m, 3H), 4,35 (qd, *J* = 7,1 y 1,7 Hz, 4H), 1,38 (td, *J* = 7,1 y 1,8 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (126 MHz, CDCl₃) δ 163,5 (CO), 136,3 (C), 133,5 (C), 132,2 (C), 130,2 (CH), 127,9 (CH), 127,5 (CH), 126,7 (CH), 126,2 (CH), 119,7 (CH), 119,0 (CH), 118,0 (C), 60,5 (CH₂), 14,4 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₂₀H₁₉NO₄ [M]⁺: 337,1309, encontrada 337,1303.



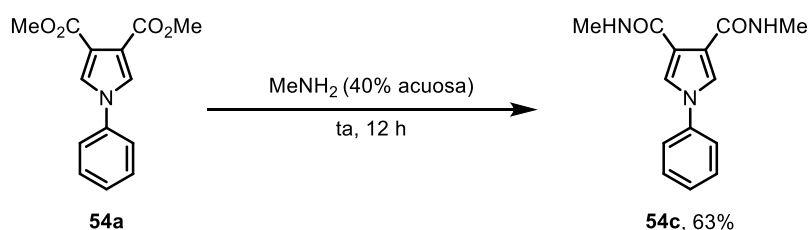
1-(Azulen-6-yl)-1H-pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo (54o)

Reactivos: 3,4-pirroldicarboxilato de dietilo (235,5 mg, 1,2 mmol, 1 equiv), Cu(OAc)₂·H₂O (12 mg, 0,06 mmol, 0,050 equiv), 6-bromoazuleno (298,2 mg, 1,4 mmol, 1,2 equiv), carbonato de cesio (782 mg, 2,4 mmol, 2 equiv) y DMF (2,4 mL). Disolventes usados: Hexano/AcOEt (8:2). Cantidad de **54o** obtenida: 288,7 mg (71%), sólido azul oscuro.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8,36 (d, *J* = 10,1 Hz, 2H), 7,96 (t, *J* = 3,7 Hz, 1H), 7,67 (s, 2H), 7,51 (d, *J* = 3,7 Hz, 2H), 7,21 (d, *J* = 10,3 Hz, 2H), 4,36 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 1,38 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (126 MHz, CDCl₃) δ 163,3 (CO), 145,4 (C), 138,6 (C), 138,1 (CH), 135,4 (CH), 127,3 (CH), 120,7 (CH), 118,3 (C), 117,1 (CH), 60,6 (CH₂), 14,4 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₂₀H₁₉NO₄ [M]⁺: 337,1309, encontrada 337,1309.



El *N*-fenilpirrol **54c** se preparó siguiendo el procedimiento previamente descrito en la bibliografía.⁹² En un matraz de fondo redondo con una barra magnética se añadieron el pirrol dicarboxilato de dimetilo **54a** (800 mg, 3,086 mmol, 1 equiv) y un exceso de metilamina (solución acuosa al 40%, 3,5 mL). La suspensión resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente observándose la disolución de la suspensión inicial. A continuación, el crudo de reacción se evaporó a sequedad obteneniéndose un sólido blanco. Una vez filtrado y lavado con agua, se obtuvo la *N*³,*N*⁴-dimetil-*N*-fenilpirrol-3,4-dicarboxamida **54c** como un sólido blanco (500 mg, 63%).

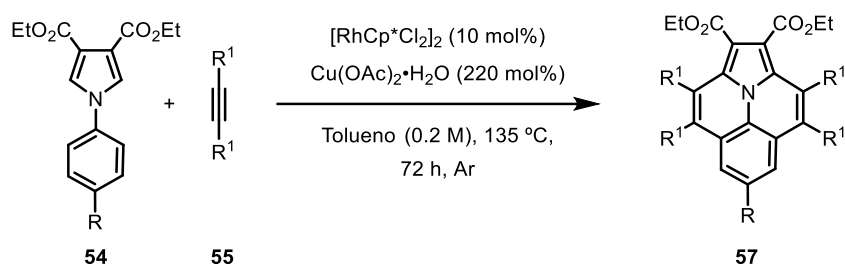
¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,48 (t, *J* = 5,0 Hz, 2H), 7,54 (s, 2H), 7,46 – 7,37 (m, 2H), 7,35 – 7,28 (m, 3H), 2,91 (d, *J* = 4,7 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164,7 (CO), 138,0 (C), 128,9 (CH), 126,4 (CH), 123,3 (CH), 119,9 (CH), 118,9 (C), 25,3 (CH₃).

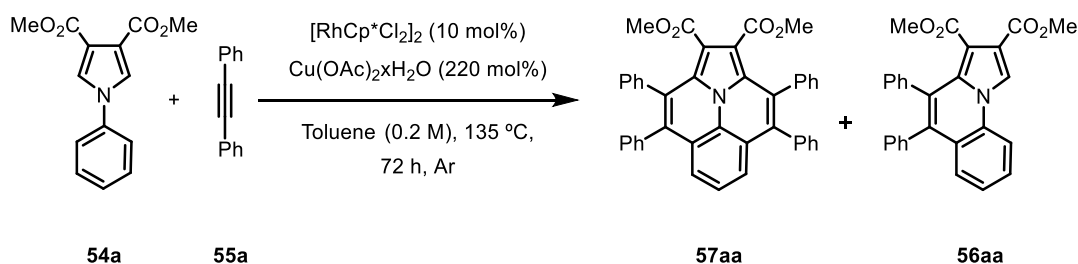
4.2.2 Síntesis de los alquinos 55

Los alquinos **55a**, **55f-55h**, **55m** y **55n** se compraron directamente de fuentes comerciales. Los alquinos **55b-55e**, **55i-55l** y **55o** se prepararon siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía.¹⁰⁵

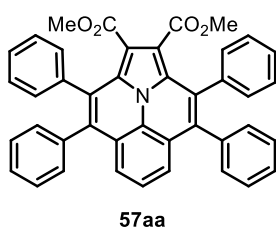
4.3 SÍNTESIS DE LAS ULLAZINAS 57



Procedimiento general: En un tubo sellado equipado con una barrita magnética se añadió $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ (12,4 mg, 0,02 mmol, 10 mol%), *N*-arilpirrol **54** (0,20 mmol, 1 equiv), alquino **55** (0,64 mmol, 3,2 equiv), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (87,8 mg, 0,44 mmol, 2,2 equiv) en tolueno (1 mL). La suspensión se calentó en un baño de silicona a 135 °C durante 72 horas bajo una atmósfera de argón. La mezcla de reacción se neutralizó con una disolución acuosa de NaCl y se extrajo con DCM (3x). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO_4 y se concentraron al vacío. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando los disolventes apropiados como eluyentes para obtener las ullazinas esperadas.



Reactivos: 1-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de dimetilo **54a** (51,9 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), difenilacetileno **55a** (114,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/DCM/AcOEt (8:1:1).



3,4,8,9-Tetrafenilindolizino[6,5,4,3-*ija*]quinolina-1,2-dicarboxilato de dimetilo (57aa)

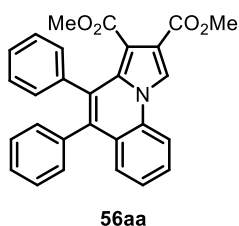
Cantidad obtenida: 78,9 mg (64%), sólido amarillo.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,44–7,33 (m, 5H), 7,33–7,19 (m, 18H), 3,19 (s, 6H).

$^{13}\text{C-RMN, DEPT}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164,4 (CO), 135,9 (C), 135,8 (C), 133,7 (C), 130,4 (C), 129,8 (C), 129,5 (CH), 129,1 (CH),

127,4 (CH), 126,7 (CH), 126,3 (CH), 126,2 (CH), 125,1 (C), 123,6 (C), 123,5 (CH), 120,4 (CH), 113,0 (C), 50,9 (CH_3).

HRMS (APCI) calculada para $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ $[\text{M}]^+$: 611,2091, encontrada 611,2089.



4,5-Difenilpirrolo[1,2-*a*]quinolona-2,3-dicarboxilato de dimetilo (56aa):

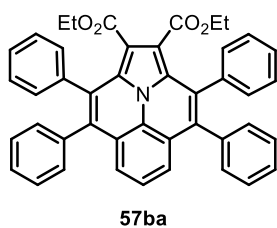
Cantidad obtenida: 8,1 mg (9%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,48 (s, 1H), 8,05 – 8,00 (m, 1H), 7,63 – 7,56 (m, 1H), 7,39 – 7,28 (m, 2H), 7,27 – 7,13 (m, 8H), 7,11 – 7,04 (m, 2H), 3,86 (s, 3H), 3,23 (s, 3H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 166,1 (CO), 163,9 (CO), 136,6 (C), 135,8 (C), 133,1 (C), 131,8 (C), 130,9 (CH), 130,5 (CH), 130,2 (C), 129,0 (C), 128,7 (CH), 128,6 (CH), 127,9 (CH), 127,5 (CH), 127,4 (CH), 127,1 (CH), 125,2 (CH), 125,0 (C), 117,7 (C), 115,9 (CH), 114,5 (CH), 112,3 (C), 52,1 (CH₃), 51,8 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₂₈H₂₂NO₄ [M+H]⁺: 436,1543, encontrada 436,1541.

Cantidad del pirrol **54a** recuperada: 5,4 mg (10%).



3,4,8,9-Tetraphenylindolizino[6,5,4,3-*ija*]quinolona-1,2-dicarboxilato de dietilo (57ba):

Reactivos: 1-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54b** (57,5 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), difenilacetileno **55a** (114,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/DCM/AcOEt (8:1:1). Cantidad obtenida: 79,1 mg (62%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,36 – 7,29 (m, 5H), 7,27 – 7,14 (m, 18H), 3,57 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 1,00 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 165,0 (CO), 136,9 (2xC), 134,5 (C), 131,5 (C), 130,8 (C), 130,5 (CH), 130,1 (CH), 128,4 (CH), 127,7 (CH), 127,3 (CH), 127,2 (CH), 126,1 (C), 124,4 (CH), 124,3 (C), 121,3 (CH), 114,4 (C), 61,1 (CH₂), 13,8 (CH₃).

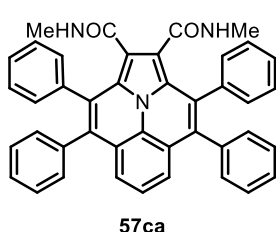
HRMS (APCI) calculada para C₄₄H₃₄NO₄ [M+H]⁺: 640,2482, encontrada 640,2483.

Cantidad de **56ba** obtenida: 9,5 mg (10%). Cantidad del pirrol **54b** recuperada: 7,1 mg (12%).

Gran escala: En un tubo sellado equipado con una barrita de agitación magnética se añadió [RhCp*Cl₂]₂ (61,8 mg, 0,1 mmol, 10 mol%), *N*-arilpirrol **54b** (287,3 mg, 1 mmol, 1 equiv), difenilacetileno (570,3 mg, 3,2 mmol, 3,2 equiv), Cu(OAc)₂·H₂O (439,2 mg, 2,2 mmol, 2,2 equiv) en tolueno (5 mL). La suspensión se calentó en un baño de silicona a 135 °C durante 72 horas bajo atmósfera de argón. La mezcla de reacción se neutralizó con una disolución acuosa de NaCl y se extrajo con DCM (3x). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron al vacío. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla de Hexano/DCM/AcOEt (8:1:1) como eluyente obteniendo **57ba** como un sólido amarillo en un 50% de rendimiento (319,2 mg). Cantidad de **56ba** obtenida: 38,6 mg (8%). Cantidad de pirrol **54b** recuperada: 51,9 mg (18%).

Adición del catalizador en dos etapas: En un tubo sellado equipado con una barrita de agitación magnética se añadió [RhCp*Cl₂]₂ (5 o 2,5 mol%), *N*-arilpirrol **54b** (57,5 mg, 0,2 mmol, 1 equiv), difenilacetileno (141,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv), Cu(OAc)₂·H₂O (87,8 mg, 0,44 mmol, 2,2 equiv) en tolueno (1 mL). La suspensión se calentó en un baño de silicona a 135 °C durante 36 h horas en atmósfera de argón. Luego, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 5 mol% (Tabla 6, entrada 2) o 2,5 mol% (Tabla 6, entrada 4) del complejo de Rh(III) bajo atmósfera de argón volviendo a calentar a 135 °C durante 36 h. Tras enfriarse a ta, la mezcla resultante se neutralizó con una disolución acuosa de NaCl y se extrajo con DCM (3x). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron al vacío. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla de Hexano/DCM/AcOEt (8:1:1) como eluyente

aislándose **57ba** (58,9 mg, 67%, Tabla 6, entrada 2 y 77,4 mg, 60%, Tabla 6, entrada 4) como un sólido amarillo. Cantidad de **56ba** obtenida: 38,6 mg (8%). Cantidad de pirrol **54b** recuperada: 51,9 mg (18%). Cantidad de **56ba** obtenida: 5,7 mg, 6%, entrada 2 y 8,7 mg, 9%, entrada 4. Cantidad de pirrol **54b** recuperada: 3,1 mg, 5%, entrada 2 y 4,7 mg, 8%, entrada 4.



57ca

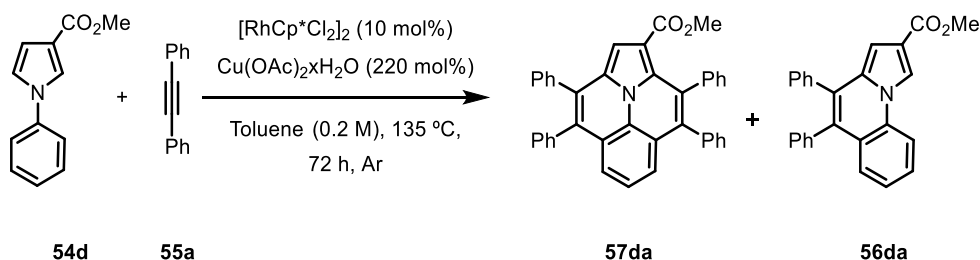
***N*¹,*N*²-dimetil-3,4,8,9-tetrafenilindolizino[6,5,4,3-*ija*]quinolina-1,2-dicarboxamida (57ca):**

Reactivos: *N*³,*N*⁴-dimetil-*N*-fenilpirrol-3,4-dicarboxamida **54c** (51,5 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), difenilacetileno **55a** (114,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolvente usado: AcOEt. Cantidad obtenida: 66,9 mg (55%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,33 – 7,29 (m, 4H), 7,26 – 7,14 (m, 19H), 2,27 (d, *J* = 4,9 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164,7 (CO), 135,9 (C), 135,5 (C), 132,8 (C), 129,6 (C), 129,5 (CH), 129,3 (C), 129,0 (CH), 127,4 (CH), 126,9 (CH), 126,5 (CH), 126,2 (CH), 125,0 (C), 123,2 (CH), 122,3 (C), 119,9 (CH), 116,1 (C), 25,6 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₄₂H₃₂N₃O₂ [M+H]⁺: 610,2489, encontrada 610,2490.



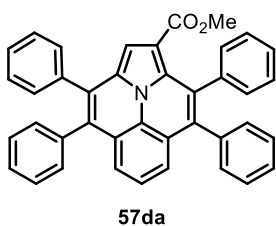
54d

55a

57da

56da

Reactivos: 1-fenilpirrol-3-carboxilato de dimetilo **54d** (40,2 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), difenilacetileno **55a** (114,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/DCM/AcOEt (9:0,5:0,5).



57da

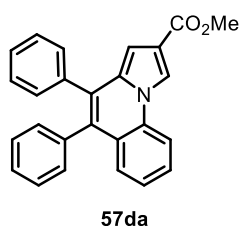
3,4,8,9-Tetrafenilindolizino[6,5,4,3-*ija*]quinolina-1-carboxilato de metilo (57da):

Cantidad obtenida: 48,8 mg (44%), sólido amarillo.

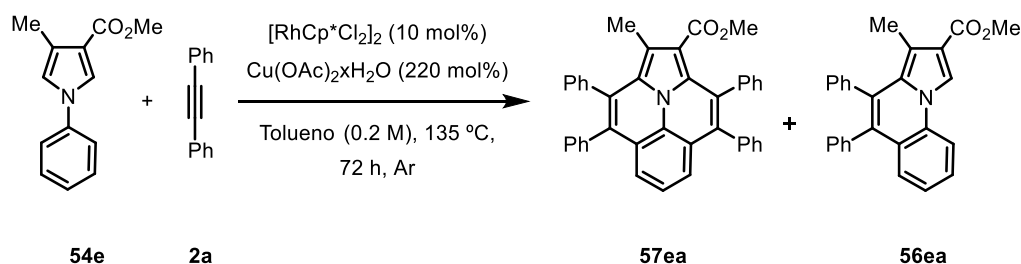
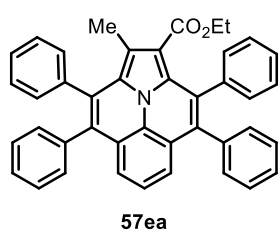
¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,42 – 7,27 (m, 19H), 7,25 – 7,20 (m, 4H), 7,18 (s, 1H), 3,20 (s, 3H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 166,0 (CO), 138,4 (C), 137,4 (C), 137,1 (C), 136,6 (C), 134,4 (C), 131,9 (C), 131,3 (C), 131,2 (C), 131,1 (C), 130,7 (CH), 130,6 (CH), 130,2 (CH), 129,9 (CH), 128,5 (CH), 128,4 (CH), 128,0 (CH), 127,54 (CH), 127,46 (CH), 127,3 (CH), 127,12 (C), 127,06 (CH), 126,8 (CH), 126,6 (C), 126,2 (C), 126,0 (C), 124,1 (CH), 120,7 (CH), 120,5 (CH), 112,7 (C), 110,0 (CH), 51,5 (CH₃).

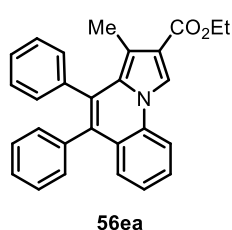
HRMS (APCI) calculada para C₄₀H₂₈NO₂ [M+H]⁺: 554,2115, encontrada 554,2116.

**4,5-Difenilpirrolo[1,2-*a*]quinolina-2-carboxilato de metilo (57da):**

Cantidad obtenida: 22,2 mg (29%), sólido amarillo.

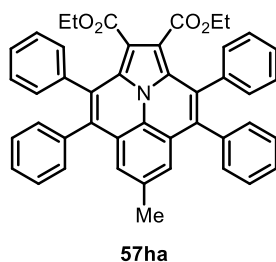
¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,55 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H), 8,05 (dd, *J* = 8,3 y 1,2 Hz, 1H), 7,59 (ddd, *J* = 8,4, 7,1 y 1,5 Hz, 1H), 7,46 (dd, *J* = 8,2 y 1,4 Hz, 1H), 7,35 – 7,26 (m, 9H), 7,22 – 7,16 (m, 2H), 6,66 (d, *J* = 1,6 Hz, 1H), 3,92 (s, 3H).**¹³C-RMN, DEPT** (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 165,4 (CO), 137,0 (C), 136,9 (C), 132,5 (C), 132,3 (C), 131,3 (CH), 131,0 (C), 130,1 (CH), 129,9 (C), 128,4 (CH), 128,1 (CH), 127,9 (2xCH), 127,3 (CH), 127,0 (CH), 125,4 (C), 124,7 (CH), 119,2 (C), 116,1 (CH), 114,4 (CH), 105,2 (CH), 51,5 (CH₃).**HRMS** (APCI) calculada para C₂₆H₂₀NO₂ [M+H]⁺: 378,1489, encontrada 378,1501.Reactivos: 4-metil-1-fenil-1*H*-pirrol-3-carboxilato de etilo **54e** (45,9 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), difenilacetileno **55a** (114,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/DCM (7:3).**2-Metil-3,4,8,9-tetrafenilindolizino[6,5,4,3-*ija*]quinolina-1-carboxilato de etilo (57ea):**

Cantidad obtenida: 18 mg (16%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,37 – 7,26 (m, 12H), 7,26 – 7,17 (m, 10H), 7,11 (dd, *J* = 7,8 y 1,1 Hz, 1H), 3,51 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 1,82 (s, 3H), 1,00 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H).**¹³C-RMN, DEPT** (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 166,7 (CO), 137,8 (C), 137,5 (C), 137,3 (C), 137,2 (C), 132,9 (C), 132,22 (C), 132,19 (C), 131,6 (C), 130,71 (CH), 130,68 (CH), 130,5 (CH), 130,09 (CH), 130,07 (C), 128,4 (CH), 128,37 (CH), 127,7 (CH), 127,6 (CH), 127,3 (CH), 127,0 (2xCH), 126,9 (CH), 126,6 (C), 125,8 (C), 124,1 (C), 123,6 (CH), 123,4 (C), 119,9 (CH), 119,8 (CH), 117,8 (C), 114,5 (C), 60,7 (CH₂), 14,0 (CH₃), 11,1 (CH₃).**HRMS** (APCI) calculada para C₄₂H₃₂NO₂ [M+H]⁺: 582,2428, encontrada 582,2439.**3-Metil-4,5-difenilpirrolo[1,2-*a*]quinolina-2-carboxilato de etilo (56ea):**

Cantidad obtenida: 19,1 mg (24%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,51 (s, 1H), 7,99 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 7,50 (ddd, *J* = 8,5, 5,2 y 3,4 Hz, 1H), 7,28 – 7,06 (m, 12H), 4,35 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 1,78 (s, 3H), 1,39 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H).**¹³C-RMN, DEPT** (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 165,5 (CO), 137,7 (C), 137,3 (C), 132,4 (C), 132,0 (C), 131,2 (CH), 130,4 (CH), 130,0 (C), 128,2 (CH), 127,8 (C), 127,77 (CH), 127,7 (CH), 127,6 (CH), 127,0 (CH), 126,7 (CH), 125,3 (C), 124,4 (CH), 118,5 (C), 116,3 (C), 116,1 (CH), 114,1 (CH), 59,8 (CH₂), 14,5 (CH₃), 11,2 (CH₃).**HRMS** (APCI) calculada para C₂₈H₂₄NO₂ [M+H]⁺: 406,1802, encontrada 406,1807.



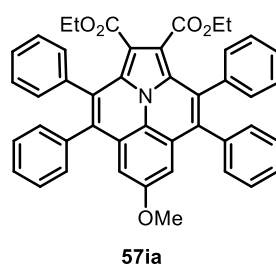
6-Metil-3,4,8,9-tetrafenilindolizino[6,5,4,3-ija]quinolina-1,2-dicarboxilato de dietilo (57ha):

Reactivos: 1-(4-metil)-1*H*-pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54f** (60,4 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), difenilacetileno **55a** (114,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt (9:1). Cantidad de **57fa** obtenida: 62,5 mg (40%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,27 – 7,07 (m, 20H), 6,97 (s, 2H), 3,51 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 2,25 (s, 3H), 0,93 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 165,0 (CO), 136,98 (C), 136,95 (C), 134,29 (C), 134,27 (C), 130,8 (C), 130,5 (CH), 130,1 (CH), 129,9 (C), 128,4 (CH), 127,7 (CH), 127,21 (CH), 127,18 (CH), 126,1 (C), 124,1 (C), 121,8 (CH), 114,2 (C), 61,0 (CH₂), 22,0 (CH₃), 13,8 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₄₅H₃₆NO₄ [M+H]⁺: 654,2639, encontrada 654,2657.



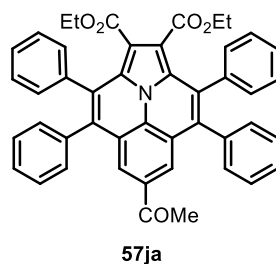
6-Metoxi-3,4,8,9-tetrafenilindolizino[6,5,4,3-ija]quinolina-1,2-dicarboxilato de dietilo (57ia):

Reactivos: 1-(4-metoxifenil)-1*H*-pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54g** (63,5 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), difenilacetileno **55a** (114,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/DCM/AcOEt (8:1:1). Cantidad de **57ia** obtenida: 61,9 mg (46%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,30 (dd, *J* = 8,1 y 6,7 Hz, 4H), 7,26 – 7,13 (m, 16H), 6,77 (s, 2H), 3,61 (s, 3H), 3,57 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 0,99 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 165,0 (CO), 156,5 (C), 136,9 (C), 136,8 (C), 134,1 (C), 131,3 (C), 130,4 (CH), 130,1 (CH), 128,5 (CH), 127,7 (CH), 127,6 (C), 127,29 (CH), 127,27 (CH), 127,0 (C), 123,8 (C), 114,4 (C), 106,8 (CH), 61,0 (CH₂), 54,4 (CH₃), 13,8 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₄₅H₃₆NO₅ [M+H]⁺: 670,2588, encontrada 670,2605.



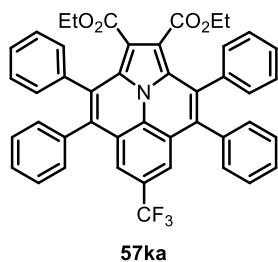
6-Acetil-3,4,8,9-tetrafenilindolizino[6,5,4,3-ija]quinolina-1,2-dicarboxilato de dietilo (57ja):

Reactivos: 1-(4-acetilfenil)-1*H*-pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54h** (65,9 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), difenilacetileno **2a** (114,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/DCM/AcOEt (8:1:1). Cantidad de **57ja** obtenida: 76,5 mg (56%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,90 (s, 2H), 7,41 – 7,18 (m, 20H), 3,63 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 2,45 (s, 3H), 1,04 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 197,8 (CO), 164,7 (CO), 136,5 (C), 136,2 (C), 134,7 (C), 133,5 (C), 133,2 (C), 131,6 (C), 130,4 (CH), 130,1 (CH), 128,6 (CH), 127,8 (CH), 127,6 (CH), 127,5 (CH), 126,2 (C), 124,6 (C), 121,1 (CH), 115,3 (C), 61,2 (CH₂), 26,7 (CH₃), 13,8 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₄₆H₃₆NO₅ [M+H]⁺: 682,2588, encontrada 682,2602.



3,4,8,9-Tetrafenil-6-(trifluorometil)indolizino[6,5,4,3-ija]quinolina-1,2-dicarboxilato de dietilo (57ka):

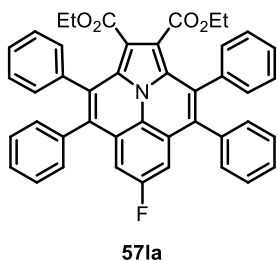
Reactivos: 1-(4-(trifluorometil)fenil)-1*H*-pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54k** (71,1 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), difenilacetileno **55a** (114,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv), Disolventes usados: Hexano/DCM/AcOEt (8:1:1). Cantidad de **57ka** obtenida: 83,8 mg (60%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,53 (s, 2H), 7,42 – 7,16 (m, 20H), 3,63 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 1,05 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164,6 (CO), 136,3 (C), 135,9 (C), 134,2 (C), 132,6 (C), 132,1 (C), 130,3 (CH), 130,0 (CH), 128,7 (CH), 128,2 (C), 128,1 (C), 127,8 (CH), 127,7 (CH), 127,6 (CH), 126,7 (q, *J* = 32,4 Hz, C), 126,5 (C), 124,4 (C), 124,1 (q, *J* = 272,8 Hz, CF₃), 117,5 (q, *J* = 3,9 Hz, CH), 115,5 (C), 61,3 (CH₂), 13,8 (CH₃).

¹⁹F-RMN (471 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -61,3.

HRMS (APCI) calculada para C₄₅H₃₃F₃NO₄ [M+H]⁺: 708,2356, encontrada 708,2384.



6-Fluoro-3,4,8,9-tetrafenilindolizino[6,5,4,3-ija]quinolina-1,2-dicarboxilato de dietilo (57la):

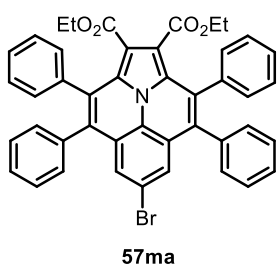
Reactivos: 1-(4-(fluorofenil)-1*H*-pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54l** (61,1 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), difenilacetileno **55a** (114,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv), Disolventes usados: Hexano/DCM/AcOEt (8:1:1). Cantidad de **57la** obtenida: 95,8 mg (73%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,40 – 7,26 (m, 12H), 7,26 – 7,17 (m, 8H), 6,98 (d, *J* = 10,1 Hz, 2H), 3,63 (q, *J* = 7,2 Hz, 4H), 1,05 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164,9 (CO), 159,8 (d, *J* = 241,2 Hz, C), 136,7 (C), 136,5 (C), 134,1 (d, *J* = 3,6 Hz, C), 132,1 (C), 130,5 (CH), 130,2 (CH), 128,8 (CH), 128,4 (C), 128,2 (d, *J* = 9,9 Hz, C), 127,9 (CH), 127,7 (CH), 127,6 (CH), 124,1 (C), 115,1 (C), 107,7 (d, *J* = 26,3 Hz, CH), 61,3 (CH₂), 13,9 (CH₃).

¹⁹F-RMN (471 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -114,10.

HRMS (APCI) calculada para C₄₄H₃₃FNO₄ [M+H]⁺: 658,2388, encontrada 658,2390.



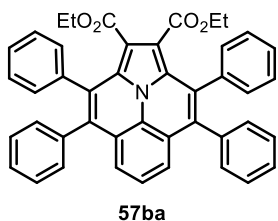
6-Bromo-3,4,8,9-tetrafenilindolizino[6,5,4,3-ija]quinolina-1,2-dicarboxilato de dietilo (57ma):

Reactivos: 1-(4-(bromofenil)-1*H*-pirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54m** (73,2 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), difenilacetileno **55a** (114,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Se han obtenido 96 mg de una mezcla inseparable de **57ba** y **57ma** en una proporción 5:1. *Segunda prueba: 110 °C, 24 h, proporción **57ba**/**57ma** obtenida 2:1. Sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,42 – 7,26 (m, 17,48H), 7,26 – 7,17 (m, 9,90H), 3,63 (q, *J* = 7,1 Hz, 4,79H), 1,05 (td, *J* = 7,2 y 2,4 Hz, 7,20H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) de **57ba** δ (ppm): 165,0 (CO), 136,9 (2xC), 134,5 (C), 131,5 (C), 130,8 (C), 130,5 (CH), 130,1 (CH), 128,4 (CH), 127,7 (CH), 127,3 (CH), 127,2 (CH), 126,1 (C), 124,4 (CH), 124,3 (C), 121,3 (CH), 114,4 (C), 61,1 (CH₂), 13,8 (CH₃).

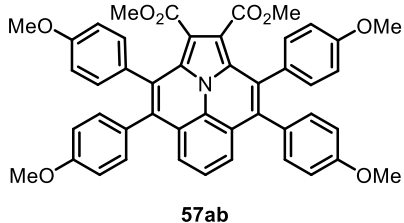
¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) de **57ma** δ (ppm): 164,7 (CO), 136,5 (C), 136,1 (C), 133,5 (C), 132,5 (C), 131,9 (C), 130,4 (CH), 130,0 (CH), 128,7 (CH),



136,5 (C), 136,1 (C), 133,5 (C), 132,5 (C), 131,9 (C), 130,4 (CH), 130,0 (CH), 128,7 (CH),

127,9 (C), 127,7 (CH), 127,6 (CH), 127,5 (CH), 124,1 (C), 123,3 (CH), 115,2 (C), 61,2 (CH₂), 13,8 (CH₃).

HRMS (APCI) de **57ma** calculada para C₄₄H₃₂BrNO₄ [M]⁺: 717,1509, encontrada 717,1500.



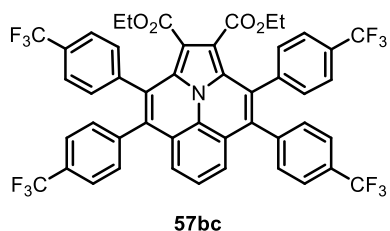
3,4,8,9-Tetrakis(4-metoxifenil)indolizino[6,5,4,3-ija]quinolina-1,2-dicarboxilato de dimetilo (57ab**):**

Reactivos: 1-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de dimetilo **54a** (51,9 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), 1,2-bis(4-metoxifenil)etino **55b** (152,5 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt/DCM (7:2:1). Cantidad de **57ab** obtenida: 71,2 mg (49%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,35 (dd, *J* = 8,7 y 7,0 Hz, 1H), 7,28 (d, *J* = 1,0 Hz, 2H), 7,12 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H), 7,07 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H), 6,91 – 6,84 (m, 4H), 6,82 – 6,73 (m, 4H), 3,83 (s, 6H), 3,79 (s, 6H), 3,23 (s, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164,6 (CO), 157,54 (C), 157,51 (C), 133,4 (C), 130,6 (CH), 130,3 (C), 130,2 (CH), 129,6 (C), 128,5 (C), 128,1 (C), 125,5 (C), 123,9 (C), 123,3 (CH), 120,1 (CH), 112,9 (CH), 112,7 (C), 112,2 (CH), 54,2 (2xCH₃), 51,0 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₄₆H₃₇NO₈ [M]⁺: 731,2514, encontrada 731,2509.



3,4,8,9-Tetrakis(4-(trifluorometil)fenil)indolizino[6,5,4,3-ija]quinolina-1,2-dicarboxilato de dietilo (57bc**):**

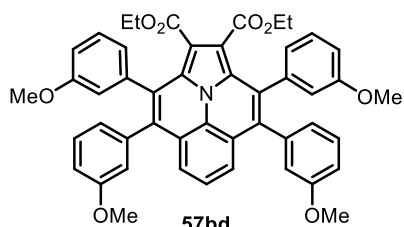
Reactivos: 1-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54b** (57,5 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), 1,2-bis(4-(trifluorometil)fenil)etino **55c** (201,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt gradiente (95:5 a 85:15). Cantidad de **57bc** obtenida: 86,1 mg (47%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,62 (d, *J* = 7,9 Hz, 4H), 7,51 (d, *J* = 7,9 Hz, 4H), 7,42 (t, *J* = 8,0 Hz, 1H), 7,34 (d, *J* = 7,9 Hz, 4H), 7,29 (d, *J* = 7,9 Hz, 4H), 7,20 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 3,59 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 1,00 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164,3 (CO), 139,9 (C), 139,8 (C), 133,5 (C), 131,7 (C), 130,8 (CH), 130,5 (CH), 130,1 (q, *J* = 32,7 Hz, C), 130,0 (q, *J* = 32,7 Hz, C), 129,9 (C), 125,8 (q, *J* = 3,8 Hz, CH), 125,4 (C), 125,1 (CH), 125,0 (q, *J* = 3,8 Hz, CH), 123,9 (q, *J* = 272,2 Hz, 2xCF₃), 123,8 (C), 121,8 (CH), 115,0 (C), 61,4 (CH₂), 13,7 (CH₃).

¹⁹F-RMN (471 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -62,7, -62,8.

HRMS (APCI) calculada para C₄₈H₂₉F₁₂NO₄ [M]⁺: 911,1899, encontrada 911,1908.



3,4,8,9-Tetrakis(3-metoxifenil)indolizino[6,5,4,3-ija]quinolina-1,2-dicarboxilato de dietilo (57bd**):**

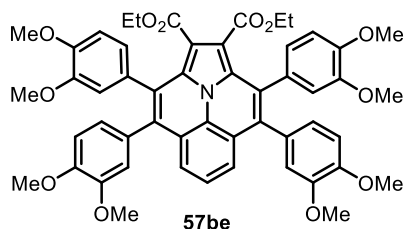
Reactivos: 1-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54b** (57,5 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), 1,2-bis(3-metoxifenil)etino **55d** (152,3 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt (8:2). Cantidad de **57bd** obtenida: 64 mg (42%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, mm-C₂D₂Cl₄) δ (ppm): 7,36 (dd, *J* = 8,9 y 6,8 Hz, 1H), 7,30 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,24 (t, *J* = 7,9 Hz, 2H), 7,12 (t, *J* = 7,9 Hz, 2H), 6,79 (ddd, *J* = 35,6, 8,3 y 2,5 Hz, 12H), 3,69 (bs, 16H), 1,03 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, mm-C₂D₂Cl₄) δ (ppm): 164,7 (CO), 160,0 (C), 159,4 (C), 138,3 (C), 138,1 (C), 134,1 (C), 131,7 (C), 130,7 (C), 129,4 (CH), 128,6 (CH), 126,1 (C), 124,5 (CH),

124,2 (C), 123,1 (CH), 122,9 (CH), 121,4 (CH), 116,4 (CH), 115,9 (CH), 114,8 (C), 114,1 (CH), 113,7 (CH), 60,9 (CH₂), 55,5 (CH₃), 55,4 (CH₃), 13,8 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₄₈H₄₂NO₈ [M+H]⁺: 760,2905, encontrada 760,2909.



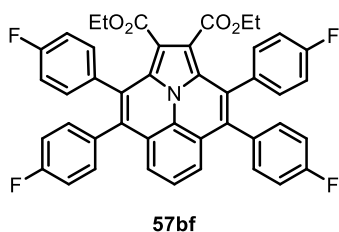
3,4,8,9-Tetrakis(3-metoxifenil)indolizino[6,5,4,3-ija]quinolona-1,2-dicarboxilato de dietilo (57be):

Reactivos: 1-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54b** (57,5 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), 1,2-bis(3,4-dimetoxifenil)etino **55e** (192,0 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt (1:1). Cantidad de **57be** obtenida: 80,5 mg (46%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, mm-C₂D₂Cl₄) δ (ppm): 7,35 (p, *J* = 5,0 Hz, 3H), 6,90 – 6,69 (m, 12H), 3,86 (s, 6H), 3,82 (s, 6H), 3,68 (bs, 16H), 1,03 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, mm-C₂D₂Cl₄) δ (ppm): 164,9 (CO), 149,9 (C), 149,2 (C), 148,94 (C), 148,90 (C), 134,1 (C), 131,7 (C), 130,7 (C), 130,2 (C), 130,0 (C), 126,4 (C), 124,5 (CH), 124,4 (C), 123,3 (CH), 122,9 (CH), 121,1 (CH), 115,7 (CH), 115,4 (CH), 114,7 (C), 112,9 (CH), 112,2 (CH), 61,0 (CH₂), 56,5 (2xCH₃), 56,4 (CH₃), 56,3 (CH₃), 13,8 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₅₂H₅₀NO₁₂ [M+H]⁺: 880,3328, encontrada 880,3352.



3,4,8,9-Tetrakis(4-bromofenil)indolizino[6,5,4,3-ija]quinolona-1,2-dicarboxilato de dietilo (57bf):

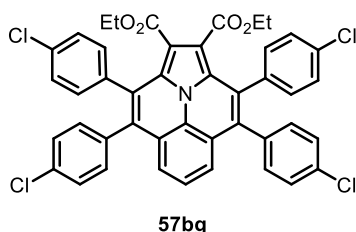
Reactivos: 1-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54b** (57,5 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), 1,2-bis(4-fluorofenil)etino **55f** (137,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt/DCM (8:1:1). Cantidad de **57bf** obtenida: 96,8 mg (68%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,38 (dd, *J* = 8,3 y 7,5 Hz, 1H), 7,23 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H), 7,19 – 7,14 (m, 4H), 7,10 (ddt, *J* = 8,2, 5,1 y 2,4 Hz, 4H), 7,07 – 7,00 (m, 4H), 6,97 – 6,89 (m, 4H), 3,69 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 1,05 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164,7 (CO), 162,0 (d, *J* = 247,3 Hz, C), 161,9 (d, *J* = 247,3 Hz, C), 133,9 (C), 132,6 (d, *J* = 3,7 Hz, C), 132,4 (d, *J* = 3,7 Hz, C), 132,1 (d, *J* = 8,2 Hz, CH), 131,8 (d, *J* = 8,2 Hz, CH), 131,5 (C), 130,3 (C), 126,0 (C), 124,7 (CH), 124,3 (C), 121,4 (CH), 115,8 (d, *J* = 21,4 Hz, CH), 114,9 (d, *J* = 21,4 Hz, CH), 114,4 (C), 61,3 (CH₂), 13,9 (CH₃).

¹⁹F-RMN (471 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -113,94, -113,98.

HRMS (APCI) calculada para C₄₄H₂₉F₄NO₄ [M]⁺: 711,2027, encontrada 711,2030.



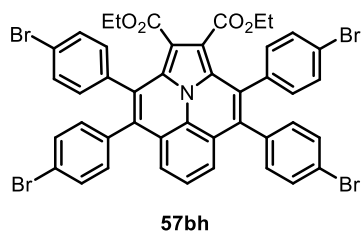
3,4,8,9-Tetrakis(4-clorofenil)indolizino[6,5,4,3-ija]quinolona-1,2-dicarboxilato de dietilo (57bg):

Reactivos: 1-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54b** (57,5 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), 1,2-bis(4-clorofenil)etino **55g** (158,2 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt/DCM (8:1:1). Cantidad de **57bg** obtenida: 60,4 mg (39%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,37 (dd, *J* = 8,4 y 7,6 Hz, 1H), 7,34 – 7,31 (m, 4H), 7,24 – 7,19 (m, 6H), 7,16 – 7,10 (m, 4H), 7,10 – 7,05 (m, 4H), 3,68 (q, *J* = 7,2 Hz, 4H), 1,05 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164,6 (CO), 134,9 (C), 134,8 (C), 133,64 (2xC), 133,55 (C), 131,8 (CH), 131,5 (C), 131,4 (CH), 130,0 (C), 129,1 (CH), 128,2 (CH), 125,8 (C), 124,8 (CH), 124,1 (C), 121,5 (CH), 114,6 (C), 61,4 (CH₂), 13,8 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₄₄H₂₉Cl₄NO₄ [M]⁺: 775,0845, encontrada 775,0842.



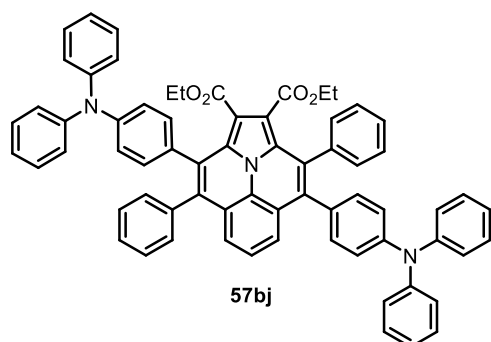
3,4,8,9-Tetrakis(4-bromofenil)indolizino[6,5,4,3-ija]quinolona-1,2-dicarboxilato de dietilo (57bh):

Reactivos: 1-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54b** (57,5 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), 1,2-bis(4-bromofenil)etino **55h** (215,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/AcOEt/DCM (9:0,5:0,5). Cantidad de **57bh** obtenida: 36,5 mg (19%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,51 – 7,45 (m, 4H), 7,39 – 7,35 (m, 5H), 7,21 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 7,11 – 7,03 (m, 4H), 7,03 – 6,99 (m, 4H), 3,67 (q, *J* = 7,2 Hz, 4H), 1,05 (t, *J* = 7,2 Hz, 6H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164,6 (CO), 135,3 (C), 135,2 (C), 133,4 (C), 132,05 (CH), 132,04 (CH), 131,7 (CH), 131,5 (C), 131,2 (CH), 129,9 (C), 125,7 (C), 124,8 (CH), 123,9 (C), 121,9 (C), 121,8 (C), 121,5 (CH), 114,7 (C), 61,4 (CH₂), 13,8 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₄₄H₂₉Br₄NO₄ [M]⁺: 950,8825, encontrada 950,8818.



3,9-Bis(4-(difenilamino)fenil)-4,8-difenilindolizino[6,5,4,3-ija]quinolona-1,2-dicarboxilato de dietilo (57bj):

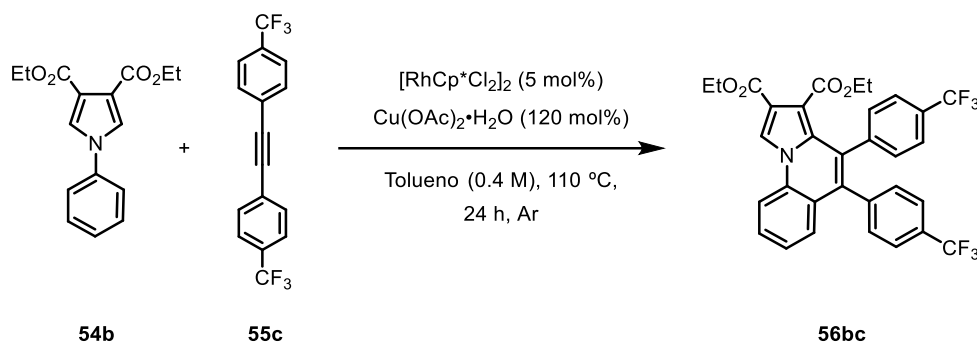
Reactivos: 1-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de etilo **54b** (57,5 mg, 0,20 mmol, 1 equiv), *N*-[4-(feniletinil)fenil]-*N,N*-difenilamina **55i** (221,1 mg, 0,64 mmol, 3,2 equiv). Disolventes usados: Hexano/DCM/AcOEt (9:0,5:0,5). Cantidad de **57bj** obtenida: 34,9 mg (18%), sólido amarillo.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,47 – 7,26 (m, 9H), 7,26 – 7,15 (m, 12H), 7,09 – 6,95 (m, 18H), 6,93 – 6,86 (m, 2H), 3,83 (q, *J* = 7,2 Hz, 2H), 3,61 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 1,11 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H), 1,02 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H).

¹³C-RMN, DEPT δ (ppm): 165,1 (CO), 164,9 (CO), 147,7 (C), 147,7 (C), 146,8 (C), 146,7 (C), 137,2 (C), 137,1 (C), 134,7 (C), 134,4 (C), 131,6 (C), 131,5 (C), 131,5 (CH), 131,1 (CH), 131,1 (C), 130,7 (CH), 130,7 (C), 130,3 (CH), 129,2 (CH), 129,1 (CH), 128,4 (CH), 127,7 (CH), 127,2 (CH), 127,1 (CH), 126,1 (C), 126,1 (C), 124,6 (C), 124,4 (CH), 124,4 (C), 124,1 (CH), 124,0 (CH), 123,96 (CH), 123,6 (CH), 122,8 (CH), 122,7 (CH), 121,22 (CH), 121,2 (CH), 114,2 (C), 114,1 (C), 61,1 (CH₂), 61,0 (CH₂), 14,1 (CH₃), 13,9 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₆₈H₅₁N₃O₄ [M]⁺: 973,3874, encontrada 973,3874.

4.3.1 Síntesis de 57bbc



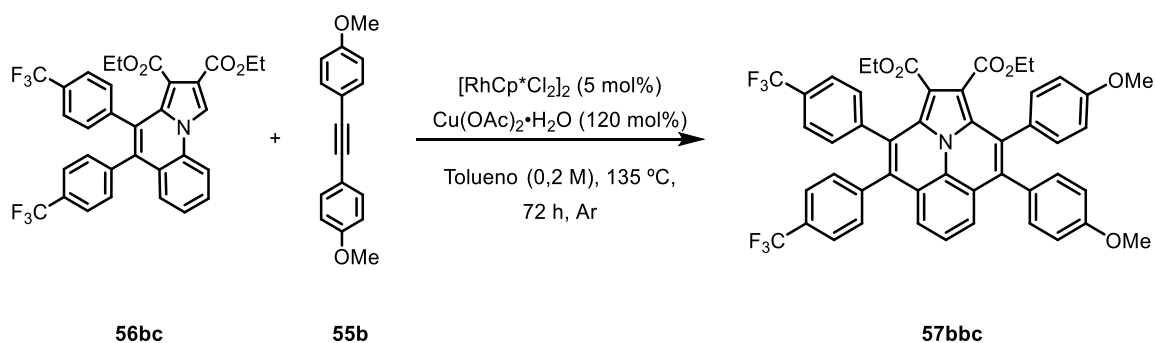
En un tubo sellado equipado con barrita agitadora se añadieron $[RhCp^*Cl_2]_2$ (12,4 mg, 0,10 mmol, 5 mol%), 1-fenilpirrol-3,4-dicarboxilato de dietilo **54b** (114,9 mg, 0,40 mmol, 1 equiv), 1,2-bis(4-(trifluorometil)fenil)etino **55c** (276,5 mg, 0,88 mmol, 2,2 equiv), $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (95,8 mg, 0,48 mmol, 1,2 equiv) en tolueno (1 mL). La suspensión se calentó a 110 °C durante 24 h bajo atmosfera de argón. La mezcla de reacción se neutralizó con una disolución de NaCl(sat) y se extrajo con DCM (3x). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ y se concentraron a vacío. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla de Hexano/AcOEt en gradiente (95:5 a 85:15) como eluyente obteniéndose el 4,5-bis(4-(trifluorometil)fenil)pirrolo[1,2-*a*]quinolina-2,3-dicarboxilato de dietilo **56bc** (57,3 mg, 24%) como un sólido amarillo claro.

1H -RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,52 (s, 1H), 8,06 (dd, $J = 8,5$ y 1,1 Hz, 1H), 7,64 (ddd, $J = 8,5$, 7,2 y 1,4 Hz, 1H), 7,53 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 7,48 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,35 (ddd, $J = 8,3$, 7,2 y 1,1 Hz, 1H), 7,30 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 7,24 – 7,20 (m, 3H), 4,33 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 3,55 (q, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,33 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H), 1,07 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H).

^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 165,6 (CO), 163,3 (CO), 140,1 (C), 139,1 (C), 131,9 (C), 131,7 (C), 131,2 (CH), 131,0 (CH), 130,0 (q, $J = 32,7$ Hz, C), 129,8 (q, $J = 32,7$ Hz, C), 129,4 (CH), 129,2 (C), 128,2 (CH), 127,6 (C), 125,6 (CH), 125,1 (q, $J = 3,7$ Hz, CH), 124,7 (q, $J = 3,7$ Hz, CH), 124,1 (C), 123,9 (q, $J = 272,4$ Hz, CF_3), 123,8 (q, $J = 272,4$ Hz, CF_3), 118,5 (C), 116,4 (CH), 114,8 (CH), 113,1 (C), 61,3 (CH_2), 60,7 (CH_2), 14,3 (CH_3), 13,6 (CH_3).

^{19}F -RMN (471 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): -62,67, -62,85.

HRMS (APCI) calculada para $C_{32}H_{23}F_6NO_4$ $[M+H]^+$: 599,1526, encontrada 599,1526.



En un tubo sellado equipado con barrita agitadora se añadieron $[RhCp^*Cl_2]_2$ (3,1 mg, 5 μ mol, 5 mol%), **56bc** (60 mg, 0,10 mmol, 1 equiv), 1,2-bis(4-metoxifenil)etino **55b** (38,1 mg, 0,16 mmol, 1,6 equiv), $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (24 mg, 0,12 mmol, 1,2 equiv) en tolueno (0,5 mL). La

suspensión se calentó a 135 °C durante 72 h bajo atmósfera de argón. La mezcla de reacción se neutralizó con una disolución de NaCl(sat) y se extrajo con DCM (3x). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron al vacío. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla de Hexano/AcOEt (85:15) como eluyente obteniéndose la 3,4-bis(4-metoxifenil)-8,9-bis(4-(trifluorometil)fenil)indolizino[6,5,4,3-*ija*]quinolina-1,2-dicarboxilato de dietilo **57bbc** (26,4 mg, 32%) como un sólido amarillo.

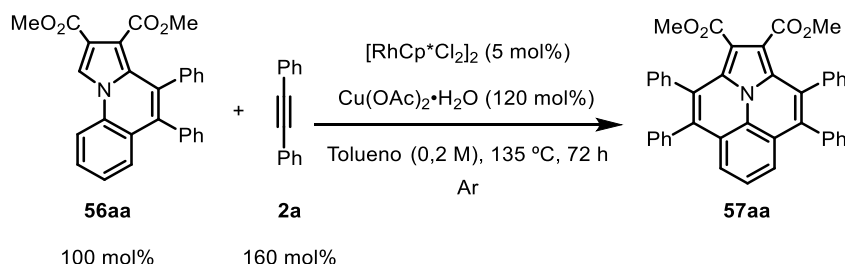
¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,62 – 7,58 (m, 2H), 7,51 – 7,48 (m, 2H), 7,38 – 7,31 (m, 4H), 7,30 – 7,27 (m, 2H), 7,14 – 7,09 (m, 3H), 7,08 – 7,04 (m, 2H), 6,89 – 6,84 (m, 2H), 6,78 – 6,74 (m, 2H), 3,81 (s, 3H), 3,77 (s, 3H), 3,65 (q, *J* = 7,2 Hz, 2H), 3,58 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 1,04 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H), 0,99 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 165,0 (CO), 164,5 (CO), 158,75 (C), 158,67 (C), 140,4 (C), 134,6 (C), 133,1 (C), 131,5 (CH), 131,2 (CH), 131,0 (CH), 130,9 (C), 130,5 (CH), 129,9 (q, *J* = 32,9 Hz, C), 129,8 (q, *J* = 32,9 Hz, C), 129,6 (C), 129,0 (C), 128,8 (C), 127,2 (C), 126,7 (C), 125,7 (q, *J* = 3,7 Hz, CH), 125,3 (C), 125,0 (C), 124,9 (q, *J* = 3,7 Hz, CH), 124,7 (CH), 123,9 (q, *J* = 273,0 Hz, 2xCF₃), 123,4 (C), 122,9 (C), 122,0 (CH), 120,8 (CH), 115,0 (C), 114,1 (C), 114,0 (CH), 113,3 (CH), 61,4 (CH₂), 61,2 (CH₂), 55,2 (2xCH₃), 13,80 (CH₃), 13,77 (CH₃).

¹⁹F-RMN (471 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -62,64, -62,75.

HRMS (APCI) calculada para C₄₈H₃₅F₆NO₆ [M]⁺: 835,2363, encontrada 835,2365.

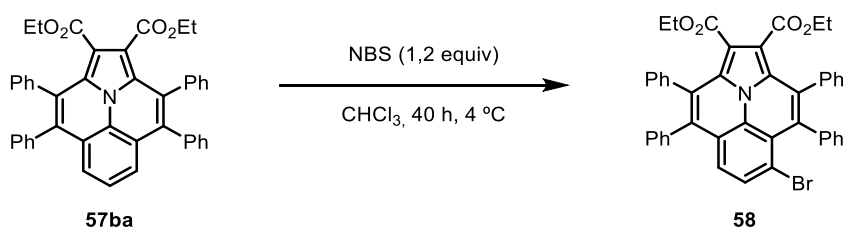
4.4 EXPERIMENTO CONTROL



En un tubo sellado provisto de barra magnética se añadió [RhCp*Cl₂]₂ (3,1 mg, 5 μmol, 5 mol %), 4,5-difenilpirrolo[1,2-*a*]quinolina-2,3-dicarboxilato de dimetilo **56aa** (43,5 mg, 0,10 mmol, 1 equiv), difenilacetileno **55a** (28,5 mg, 0,16 mmol, 1,6 equiv), Cu(OAc)₂·H₂O (24 mg, 0,12 mmol, 1,2 equiv) en tolueno (0,5 mL). La suspensión se calentó a 135 °C durante 72 h bajo atmósfera de argón. La mezcla de reacción se neutralizó con una disolución de NaCl(sat) y se extrajo con DCM (3x). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron al vacío. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla de Hexano/DCM/AcOEt (8:1:1) como eluyente obteniéndose la ullazina **57aa** (43 mg, 70%).

4.5 DERIVATIZACIONES

4.5.1 Bromaciones

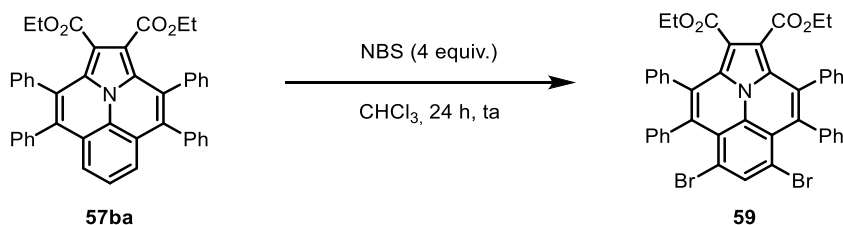


A una disolución de NBS (64,1 mg, 0,36 mmol, 1,2 equiv) en CHCl_3 (0,1 M, 3,6 mL) se añadió poco a poco una disolución de **57ba** (191,9 mg, 0,30 mmol, 1 equiv) en CHCl_3 (0,06 M, 4,5 mL) bajo atmósfera de argón. La mezcla se agitó durante 40 h en una cámara fría a 4 °C. Después de la adición de una porción de gel de sílice, la mezcla resultante se concentró a vacío. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla de Hexano/AcOEt/DCM (9:0,5:0,5) como eluyente obteniéndose la ullazina monobromada **58** (168,4 mg, 78%) como un sólido amarillo oscuro.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,73 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H), 7,41 – 7,26 (m, 6H), 7,26 – 7,13 (m, 15H), 3,63 (dq, $J = 8,4$ y 7,2 Hz, 4H), 1,09 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H), 1,04 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-RMN, DEPT}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164,8 (CO), 164,5 (CO), 137,7 (C), 136,7 (C), 136,6 (C), 136,2 (C), 134,5 (C), 134,0 (C), 133,4 (C), 133,2 (C), 132,5 (CH), 132,1 (CH), 130,9 (C), 130,54 (CH), 130,48 (CH), 130,0 (CH), 128,6 (CH), 127,7 (CH), 127,5 (CH), 127,4 (CH), 127,34 (CH), 127,29 (CH), 127,1 (CH), 127,06 (CH), 126,0 (C), 125,1 (C), 123,8 (C), 123,3 (C), 122,0 (CH), 115,3 (C), 114,59 (C), 114,55 (C), 61,3 (CH_2), 61,1 (CH_2), 13,81 (CH_3), 13,78 (CH_3).

HRMS (APCI) calculada para $\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{BrNO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 718,1587, encontrada 718,1601.

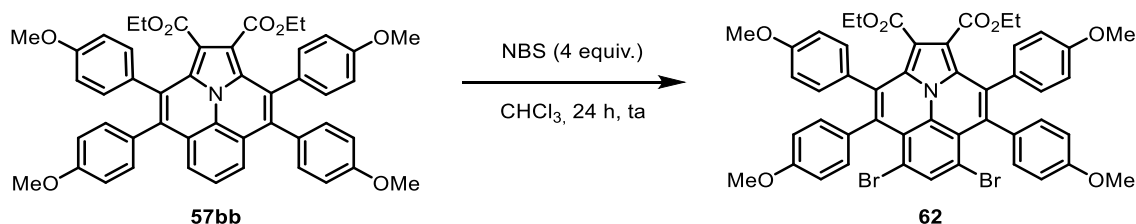


A una disolución de NBS (810 mg, 4,5 mmol, 4 equiv) en CHCl_3 (0,1 M, 23 mL) se añadió poco a poco una disolución de **57ba** (696 mg, 1 mmol, 1 equiv) en CHCl_3 (0,06 M, 16,2 mL) bajo atmósfera de argón. La mezcla resultante se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Después de la adición de una porción de gel de sílice, la mezcla se concentró a vacío. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla de Hexano/AcOEt/DCM (8:1:1) como eluyente obteniéndose la ullazina dibromada **59** (773 mg, 89%) como un sólido amarillo oscuro.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,10 (s, 1H), 7,20 – 7,11 (m, 17H), 7,09 – 7,05 (m, 3H), 3,55 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 1,00 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-RMN, DEPT}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164,3 (CO), 139,3 (CH), 137,4 (C), 136,0 (C), 134,6 (C), 134,0 (C), 133,4 (C), 132,1 (CH), 130,5 (CH), 127,42 (CH), 127,37 (CH), 127,23 (CH), 127,18 (CH), 124,6 (C), 123,3 (C), 115,5 (C), 114,4 (C), 61,3 (CH_2), 13,8 (CH_3).

HRMS (APCI) calculada para $C_{44}H_{31}Br_2NO_4$ $[M]^+$: 795,0614, encontrada 795,0607.



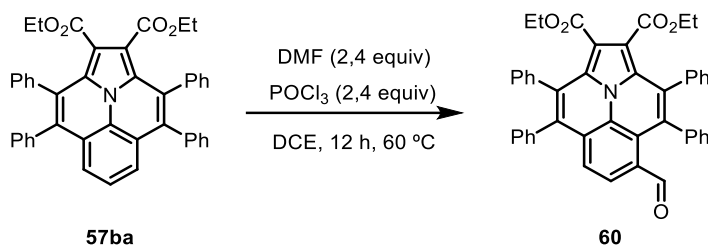
A una disolución de NBS (142,4 mg, 0,8 mmol, 4 equiv) en $CHCl_3$ (0,1 M, 8 mL) se añadió poco a poco una disolución de **57ba** (152 mg, 0,2 mmol, 1 equiv) en $CHCl_3$ (0,06 M, 3 mL) bajo atmósfera de argón. La mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Después de la adición de una porción de gel de sílice, la mezcla se concentró a vacío. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla de Hexano/AcOEt/DCM (7:1:2) como eluyente obteniéndose la ullazina dibromada **62** (150 mg, 82%) como un sólido amarillo oscuro.

1H -RMN (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,07 (s, 1H), 7,10 – 7,03 (m, 4H), 7,03 – 6,97 (m, 4H), 6,79 – 6,69 (m, 8H), 3,77 (s, 6H), 3,76 (s, 6H), 3,59 (q, $J = 7,2$ Hz, 4H), 1,03 (t, $J = 7,2$ Hz, 6H).

^{13}C -RMN, DEPT (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 163,3 (CO), 157,9 (C), 157,8 (C), 137,9 (CH), 133,5 (C), 132,9 (C), 132,2 (C), 132,1 (CH), 130,6 (CH), 128,8 (C), 127,7 (C), 123,9 (C), 122,7 (C), 114,1 (C), 113,1 (C), 111,7 (CH), 111,6 (CH), 60,2 (CH_2), 54,1 (CH_3), 54,05 (CH_3), 12,6 (CH_3).

HRMS (APCI) calculada para $C_{48}H_{39}Br_2NO_8$ $[M]^+$: 915,1037, encontrada 915,1035.

4.5.2 Formilación Vilsmeier-Haack



En un matraz seco, purgado con Ar, se introdujo la ullazina **57ba** (319,9 mg, 0,5 mmol, 1 equiv), DCE (1,3 mL) y DMF seca (0,1 mL, 1,2 mmol, 2,4 equiv). La reacción se mantuvo a temperatura ambiente y se añadieron 4 mL (0,13 M) de DCE. A continuación, se añadió el $POCl_3$ (0,11 mL, 1,2 mmol, 2,4 equiv) durante 1 h a 60 °C. La mezcla resultante se agitó durante toda la noche. La mezcla de reacción se diluyó con 10 mL de DCM y 10 mL de una disolución de NaOAc (saturada) y se agitó durante 1 hora más observando un cambio de color desde violeta oscuro a naranja. Tras la purificación en una columna sobre gel de sílice con Hex/AcOEt/DCM (8:1:1) se obtuvo el aldehído **60** (265,2 mg, 79%) como un sólido naranja.

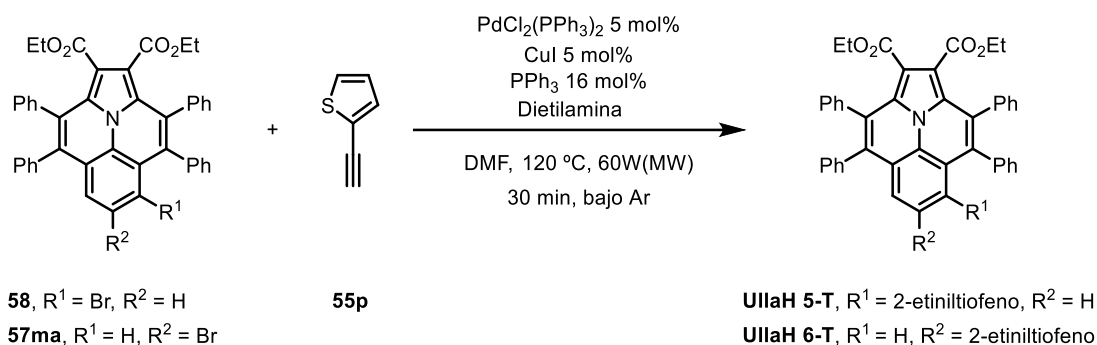
1H -RMN (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 9,18 (d, $J = 0,8$ Hz, 1H), 7,85 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 7,40 – 7,33 (m, 2H), 7,34 – 7,28 (m, 5H), 7,28 – 7,19 (m, 14H), 3,63 – 3,52 (m, 4H), 1,03 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H), 1,00 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H).

^{13}C -RMN, DEPT (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 188,9 (CHO), 163,4 (CO), 163,2 (CO), 139,0 (C), 135,5 (C), 135,4 (C), 135,0 (C), 133,6 (C), 132,8 (C), 131,9 (C), 131,6 (C), 131,0 (C),

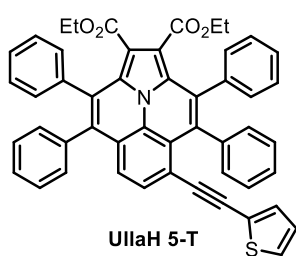
129.6 (CH), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (C), 128.3 (CH), 128.0 (C), 127.6 (CH), 126.9 (CH), 126.7 (CH), 126.6 (CH), 126.6 (2xCH), 126.5 (CH), 125.9 (C), 124.8 (CH), 123.7 (C), 123.1 (C), 119.8 (CH), 115.1 (C), 114.7 (C), 60.3 (CH₂), 60.2 (CH₂), 12.6 (CH₃), 12.56 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₄₅H₃₄NO₅ [M+H]⁺: 668,2431, encontrada 668,2439.

4.5.3 Acoplamiento cruzados de tipo Sonogashira



En un vial de microondas de 10 mL, provisto de barrita magnética, seco y bajo atmósfera de argón se añadió la dietilamina (0,23 mL, 2,2 mmol, 22 equiv) en DMF (0,4 mL). A continuación, el vial se enfrió a 0°C (baño de hielo) y la disolución se desgasificó burbujando argón durante 30 minutos. La correspondiente bromoulazina **58** (71,9 mg, 0,1 mmol, 1 eq) o 220 mg de una mezcla 2/1 de **57ba/57ma**, PdCl₂(PPh₃)₂ (3,5 mg, 5 μmol, 5 mol%), CuI (1 mg, 5 μmol, 5 mol%), PPh₃ (4,2 mg, 0,016 mmol, 0,16 equiv) y 2-etiniltiofeno **55p** (0,012 ml, 0,12 mmol, 1,2 equiv) se añadieron al vial de reacción, para finalmente sellarlo con una tapa de teflón. Después de la irradiación con microondas, la temperatura se elevó a 120 °C y se calentó durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se dejó que la mezcla alcanzara temperatura ambiente y se diluyó con DCM y se extrajo con NaCl (acuoso). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO₄ y se concentraron al vacío. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando la mezcla apropiada de disolventes para proporcionar los productos de acoplamiento cruzado.



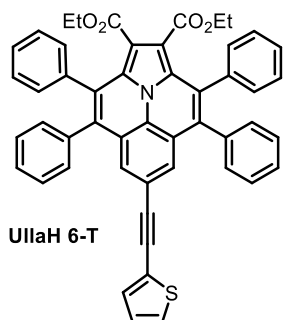
3,4,8,9-Tetrafenil-5-(tiofen-2-iletinil)indolizino[6,5,4,3-*ija*]quinolina-1,2-dicarboxilato de dietilo (UllaH 5-T):

Disolventes usados: Hexano/AcOEt (9:1). Cantidad de **UllaH 5-T** obtenida: 40,0 mg (54%), sólido naranja oscuro.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,63 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 7,36 (dd, *J* = 8,0 y 6,5 Hz, 2H), 7,33 – 7,27 (m, 1H), 7,25 – 7,16 (m, 19H), 6,88 (dd, *J* = 5,2 y 3,6 Hz, 1H), 6,83 (dd, *J* = 3,7 y 1,1 Hz, 1H), 3,60 (qd, *J* = 7,2 y 3,7 Hz, 4H), 1,05 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H), 1,02 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H).

¹³C-RMN, DEPT (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 164,8 (CO), 164,7 (CO), 137,5 (C), 136,8 (C), 136,6 (C), 136,4 (C), 134,64 (C), 134,60 (C), 132,9 (C), 132,7 (CH), 132,4 (CH), 132,2 (C), 131,6 (CH), 131,4 (C), 130,5 (CH), 130,4 (CH), 130,1 (CH), 128,6 (CH), 128,0 (CH), 127,7 (CH), 127,4 (CH), 127,3 (CH), 127,2 (CH), 127,0 (CH), 126,6 (CH), 126,3 (C), 125,0 (C), 124,9 (C), 124,2 (C), 123,7 (C), 120,9 (CH), 115,2 (C), 115,1 (C), 114,8 (C), 93,1 (C), 91,8 (C), 61,2 (CH₂), 61,1 (CH₂), 13,83 (CH₃), 13,81 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para C₅₀H₃₆NO₄S [M+H]⁺: 746,2360, encontrada 746,2358.



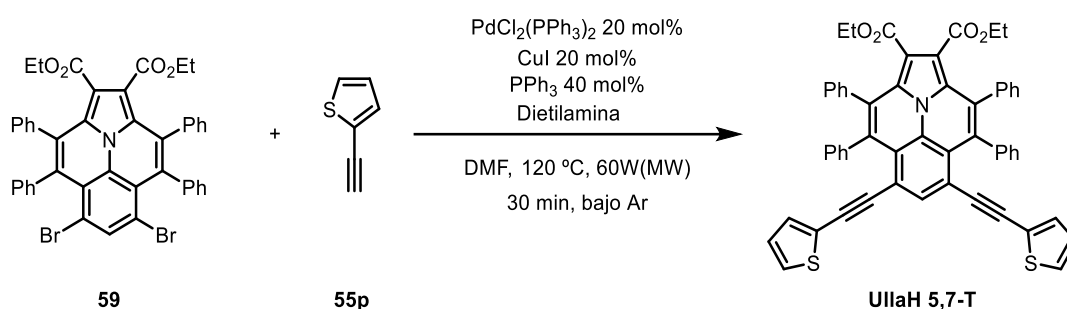
3,4,8,9-Tetrafenil-6-(tiofen-2-iletinil)indolizino[6,5,4,3-*ija*]quinolina-1,2-dicarboxilato (UllaH 6-T):

Disolventes usados: Hexano/AcOEt (9:1). Cantidad de **UllaH 6-T** obtenida: 28.4 mg (38%), sólido amarillo. Se recuperaron 162 mg de mezcla 4/1 de **57ba/57ma**.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,45 (s, 2H), 7,43 – 7,18 (m, 22H), 7,00 (dd, $J = 5,1$ y $3,7$ Hz, 1H), 3,63 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 1,05 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-RMN, DEPT}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164,8 (CO), 136,6 (C), 136,4 (C), 133,9 (C), 132,2 (CH), 131,6 (C), 131,0 (C), 130,5 (CH), 130,1 (CH), 128,6 (CH), 127,7 (CH), 127,5 (CH), 127,4 (2xCH), 127,0 (CH), 126,3 (C), 124,3 (C), 124,0 (CH), 122,9 (C), 119,1 (C), 115,0 (C), 93,2 (C), 82,5 (C), 61,2 (CH_2), 13,8 (CH_3).

HRMS (APCI) calculada para $\text{C}_{50}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{S}$ $[\text{M}]^+$: 745,2281, encontrada 745,2308.



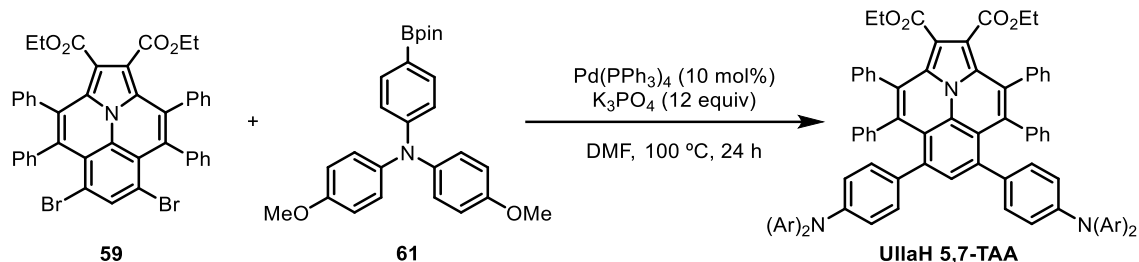
En un vial de microondas de 10 mL, provisto de barrita magnética, seco y bajo atmósfera de argón se añadió la dietilamina (0,6 mL, 5,8 mmol, 58 equiv) en DMF (1,4 mL). A continuación, el vial se enfrió a 0°C (baño de hielo) y la disolución se desgasificó burbujando argón durante 30 minutos. 5,7-Dibromoullazina **59** (79,8 mg, 0,1 mmol, 1 equiv), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (4,0 mg, 0,02,0 mmol, 0,2 equiv), CuI (3,8 mg, 0,02 mmol, 0,2 equiv), PPh_3 (10,5 mg, 0,04 mmol, 0,4 equiv) y 2-tiofenacetileno **55p** (0,025 ml, 0,25 mmol, 2,5 equiv) se añadieron al vial de reacción, para finalmente sellarlo con una tapa de teflón. Después de la irradiación con microondas, la temperatura se elevó a 120°C y se calentó durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se dejó que la mezcla alcanzara temperatura ambiente, se diluyó con DCM y se extrajo con NaCl (acuoso). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO_4 y se concentraron al vacío. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla de Hexano/AcOEt/DCM (8:1:1) como eluyente obteniéndose la 5,7-bis(tiofen-2-iletinil)ullazina **UllaH 5,7-T** (60,0 mg, 70 %) como un sólido rojo.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,93 (s, 1H), 7,25 – 7,12 (m, 22H), 6,87 (dd, $J = 5,2, 3,6$ Hz, 2H), 6,84 (dd, $J = 3,6$ y $1,2$ Hz, 2H), 3,56 (q, $J = 7,2$ Hz, 4H), 1,01 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-RMN, DEPT}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164,5 (CO), 140,4 (CH), 137,3 (C), 136,2 (C), 134,7 (C), 133,3 (C), 133,2 (C), 132,6 (CH), 131,6 (CH), 130,4 (CH), 128,1 (CH), 127,4 (CH), 127,3 (2xCH), 127,2 (CH), 126,6 (CH), 124,9 (C), 124,8 (C), 123,5 (C), 115,5 (C), 115,1 (C), 92,2 (C), 92,1 (C), 61,3 (CH_2), 13,8 (CH_3).

HRMS (APCI) calculada para $\text{C}_{56}\text{H}_{38}\text{NO}_4\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 852,2237, encontrada 852,2212.

4.5.4 Acoplamientos cruzados de tipo Suzuki

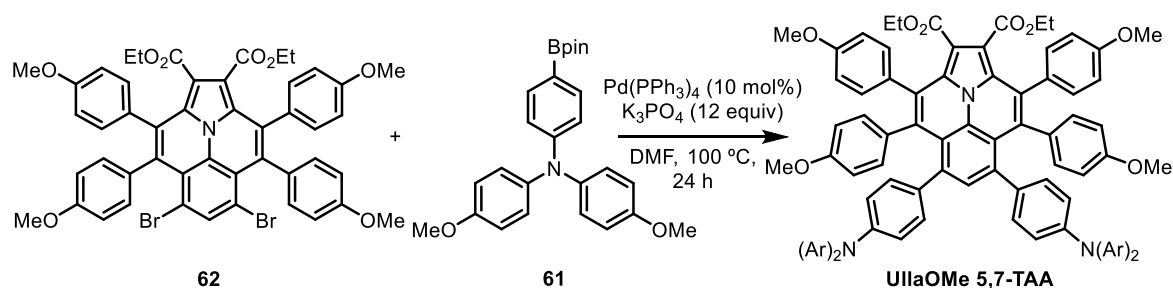


En un matraz de fondo redondo de 100 mL, provisto de una barrita magnética, seco y bajo argón, se preparó una disolución de 5,7-dibromoullazina **59** (239,3 mg, 0,3 mmol, 1 equiv), 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-*N,N*-bis(4-metoxifenil)anilina **61** (323,5 mg, 0,75 mmol, 2,5 equiv) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (34,7 mg, 0,03 mmol, 0,1 equiv) en DMF (15 ml). Después de desgasificar la mezcla durante 30 min, se añadió K_3PO_4 (764,2 mg, 3,6 mmol, 12 equiv) y la reacción se calentó a 100 °C durante 24 h. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente, se neutralizó con H_2O (20 mL). El precipitado resultante se separó por filtración y se lavó secuencialmente con H_2O (10 mL) y MeOH (10 mL). Luego, el precipitado se redisolvió en DCM y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla de Hexano/DCM/AcOEt (7:1:2) como eluyente obteniéndose la triarilaminoullazina **UllaH 5,7-TAA** (306,9 mg, 82%) como un sólido naranja.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,31 (s, 1H), 7,18 – 7,07 (m, 10H), 6,97 – 6,86 (m, 10H), 6,85 – 6,78 (m, 16H), 6,77 – 6,73 (m, 4H), 6,56 – 6,51 (m, 4H), 3,79 (s, 12H), 3,56 (q, $J = 7,2$ Hz, 4H), 1,00 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164,9 (CO), 155,5 (C), 146,7 (C), 141,3 (C), 139,0 (C), 136,8 (C), 135,8 (C), 135,3 (C), 134,32 (C), 134,27 (C), 133,9 (CH), 132,6 (C), 131,8 (CH), 130,8 (CH), 130,2 (CH), 127,2 (CH), 127,0 (CH), 126,8 (CH), 125,9 (CH), 125,7 (CH), 125,0 (C), 122,5 (C), 120,7 (CH), 114,5 (CH), 114,3 (C), 61,0 (CH_2), 55,5 (CH_3), 13,8 (CH_3).

HRMS (APCI) calculada para $\text{C}_{84}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_8$ $[\text{M}]^+$: 1245,4923, encontrada 1245,4908.



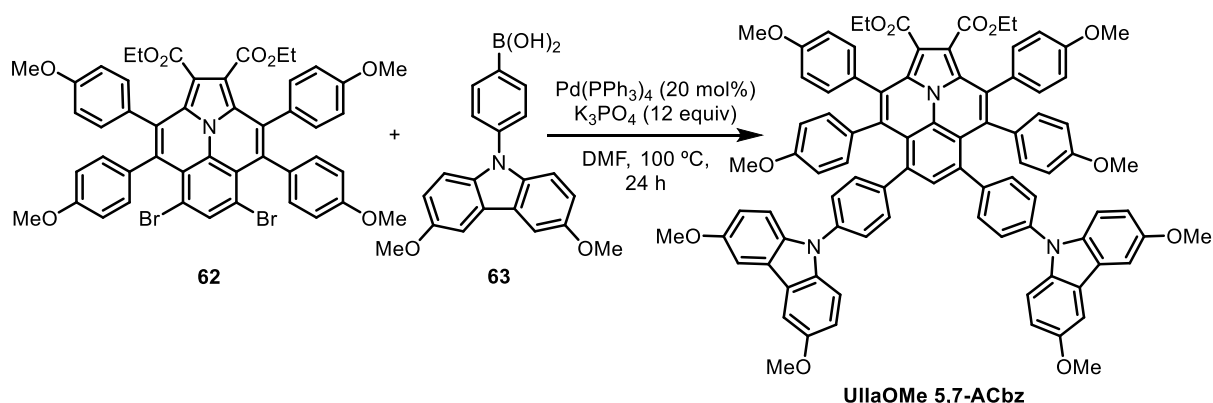
En un matraz de fondo redondo de 50 mL, provisto de barrita magnética, seco y bajo argón, se preparó una disolución de 5,7-dibromoullazina **62** (91,8 mg, 0,1 mmol, 1 equiv), 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-*N,N*-bis(4-metoxifenil)anilina **61** (107,8 mg, 0,25 mmol, 2,5 equiv) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (11,6 mg, 0,01 mmol, 10 mol%) en DMF (5 mL). Después de desgasificar la mezcla durante 30 min, se añadió K_3PO_4 (254,7 mg, 1,2 mmol, 12 equiv) y la reacción se calentó a 100 °C durante 24 h. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente, se neutralizó con H_2O (20 mL). El precipitado resultante se separó por filtración y se lavó secuencialmente con H_2O (10 mL) y MeOH (10 mL). Luego, el precipitado

se redisolvió en DCM y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla de Hexano/DCM/AcOEt (6:2:2) como eluyente obteniéndose la triarilaminoullazina **UllaOMe 5,7-TAA** (118,9 mg, 87%) como un sólido naranja.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, $\text{mm-C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ 7,05 – 6,99 (m, 4H), 6,96 (d, $J = 8,4$ Hz, 7H), 6,83 (d, $J = 8,6$ Hz, 9H), 6,79 (d, $J = 11,5$ Hz, 4H), 6,73 – 6,69 (m, 4H), 6,66 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), 6,54 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H), 6,40 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H), 3,80 (s, 12H), 3,76 (s, 6H), 3,71 (s, 6H), 3,65 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 1,04 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-RMN, DEPT}$ (126 MHz, $\text{mm-C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ 158,8 (CO), 157,6 (4xC), 155,9 (4xC), 132,1 (CH), 129,7 (4xC), 126,4 (CH), 120,1 (CH), 115,0 (2xCH), 114,4 (C), 113,1 (2xCH), 112,8 (2xCH), 60,8 (CH₂), 55,7 (2x CH₃), 55,4 (CH₃), 55,3 (CH₃), 13,9 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para $\text{C}_{88}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{O}_{12}$ $[\text{M}]^+$: 1365,5345, encontrada 1365,5384.



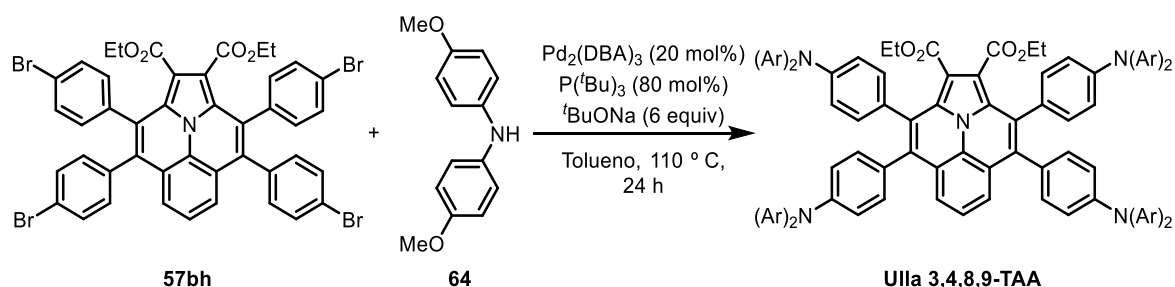
En un matraz de fondo redondo de 50 mL, provisto de barra magnética, seco y bajo argón, se preparó una disolución de 5,7-dibromoullazina **62** (91,8 mg, 0,1 mmol, 1 equiv), ácido (4-(3,6-dimetoxi-9H-carbazol-9-il)fenil)borónico **63** (104,2 mg, 0,3 mmol, 3 equiv) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (23,1 mg, 0,02 mmol, 20 mol%) en DMF (5 ml). Después de desgasificar la mezcla durante 30 min, se añadió K_3PO_4 (254,7 mg, 1,2 mmol, 12 equiv) y la reacción se calentó a 100 °C durante 24 h. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente, se neutralizó con H_2O (20 mL). El precipitado resultante se separó por filtración y se lavó secuencialmente con H_2O (10 mL) y MeOH (10 mL). Luego, el precipitado se redisolvió en DCM y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla de Hexano/DCM/AcOEt (5:3:2) como eluyente obteniéndose la 5,7-di(arilcarbazol)ullazina **UllaOMe 5,7-ACbz** (102,9 mg, 75%) como un sólido naranja.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,57 (d, $J = 2,5$ Hz, 4H), 7,44 (s, 1H), 7,30 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H), 7,24 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H), 7,22 – 7,16 (m, 4H), 7,14 – 7,10 (m, 4H), 7,05 (dd, $J = 8,9$, 2,6 Hz, 4H), 6,85 – 6,79 (m, 4H), 6,79 – 6,71 (m, 4H), 6,48 – 6,40 (m, 4H), 3,94 (s, 12H), 3,77 (s, 6H), 3,65 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 3,51 (s, 6H), 1,07 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-RMN, DEPT}$ (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 163,8 (CO), 157,7 (C), 156,6 (C), 153,1 (C), 140,5 (C), 135,1 (C), 134,7 (C), 133,9 (C), 133,02 (C), 132,93 (CH), 132,1 (CH), 132,0 (C), 130,9 (CH), 130,4 (C), 129,9 (CH), 128,3 (C), 124,4 (C), 124,1 (CH), 122,8 (C), 122,4 (C), 114,0 (CH), 113,4 (C), 111,7 (CH), 111,6 (CH), 109,8 (CH), 101,6 (CH), 60,1 (CH₂), 54,9 (2x CH₃), 54,1 (CH₃), 53,9 (CH₃), 12,6 (CH₃).

HRMS (APCI) calculada para $\text{C}_{88}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}_{12}$ $[\text{M}]^+$: 1361,5032, encontrada 1361,5015.

4.5.5 Acoplamiento Buchwald-Hartwig



En un tubo sellado equipado con barrita magnética se introdujeron la tetrabromoullazina **57bh** (191,1 mg, 0,2 mmol, 1 equiv), bis(4-metoxifenil)amina **64** (192,6 mg, 0,84 mmol, 4,2 equiv), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (36,6 mg, 0,04 mmol, 20 mol%) y NaOtBu (115,3, 1,2 mmol, 6 equiv). El sistema se purgó con 3 ciclos vacío/argón previamente a la adición de 2,4 mL de tolueno seco y de $\text{P}(\text{tBu})_3$ (1M tolueno, 0,16 mmol, 0,16 mL). La mezcla se agitó a 110 °C en un baño de silicona durante toda la noche. Luego, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se diluyó con DCM y se filtró sobre celita. El disolvente se concentró a vacío, el residuo se lavó con hexano y se filtró. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice usando una mezcla Hexano/DCM/AcOEt (6:2:2) como eluyente obteniéndose 173,8 mg (56%) de la tetratriarilaminoullazina **Ulla 3,4,8,9-TAA** como un sólido amarillo.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,49 – 7,40 (m, 3H), 7,10 – 7,04 (m, 8H), 7,04 – 7,00 (m, 12H), 6,97 (s, 4H), 6,94 – 6,88 (m, 4H), 6,88 – 6,78 (m, 20H), 3,84 – 3,79 (m, 6H), 3,78 (d, $J = 1,4$ Hz, 22H), 1,12 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H),

$^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 163,9 (CO), 154,9 (C), 154,87 (C), 146,7 (C), 146,66 (C), 140,0 (C), 139,98 (C), 133,4 (C), 130,4 (C), 130,3 (CH), 129,8 (CH), 129,7 (C), 128,8 (C), 128,2 (C), 125,3 (C), 125,29 (CH), 125,2 (CH), 123,6 (C), 123,2 (CH), 119,9 (CH), 119,5 (CH), 119,1 (CH), 113,7 (CH), 113,6 (CH), 112,6 (C), 59,9 (CH_2), 54,4 ($4\times\text{CH}_3$), 12,9 (CH_3).

HRMS (APCI) calculada para $\text{C}_{100}\text{H}_{85}\text{N}_5\text{O}_{12}$ $[\text{M}]^+$: 1547,6189, encontrada 1547,6147.

4.6 CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS-X

Todas las estructuras de Rayos-X han sido procesadas en un difractómetro Bruker D8 VENTURE PHOTON-III C14, utilizando un monocromador de espejo multicapa Incotec I μ S 3.0 de tubo sellado con microenfoque como fuente de radiación y una resolución del detector de 7.3910 pixels mm⁻¹.

Recogida de datos: APPEX3v2018.7-2 (BRUKER AXS, 2005); refinado de celda: APPEX3v2018.7-2 (BRUKER AXS, 2005); reducción de datos: APPEX3v2018.7-2 (BRUKER AXS, 2005); programas usados para el refinado de la estructura: SHELXL2018/3 (Sheldrick, 2018); gráficos moleculares: ORTEP para Windows (Farrugia, 2012); software usado para la preparación del material para publicación: WinGX publication routines (Farrugia, 2012).

4.6.1 Datos cristalográficos de la ullazina 57aa

El cristal de la ullazina **57aa** se obtuvo mediante la difusión lenta de hexano en una disolución concentrada de **57aa** en DCM.

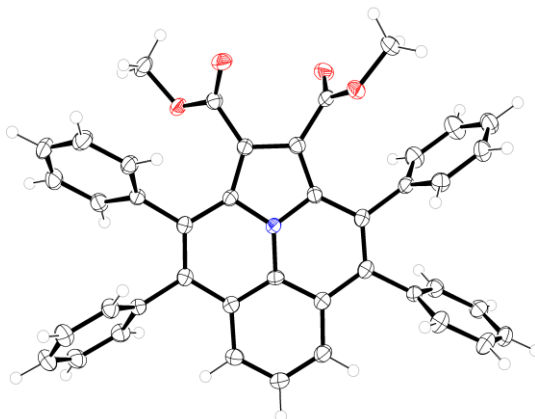


Figura 38. Estructura cristalina de la ullazina **57aa**. Los elipsoides fueron dibujados con un nivel de probabilidad del 50%.

Tabla 11. Datos cristalográficos para la ullazina **57aa**.

Número de deposición CCDC	CCDC2301672	Dimensiones de la celda unidad	$a = 10,6207 (4) \text{ \AA}$
Fórmula química	C ₄₂ H ₂₉ NO ₄		$b = 11,9083 (5) \text{ \AA}$
Peso molecular	611,66		$c = 13,2795 (5) \text{ \AA}$
Temperatura (K)	100		$\alpha = 72,928 (3)^\circ$
Longitud de onda	1,54184 \AA		$\beta = 87,819 (3)^\circ$
Tamaño del cristal (mm)	0,19 × 0,12 × 0,1		$\gamma = 73,717 (3)^\circ$
Hábito cristalino	Prisma, naranja	Volumen	1539,32 (11) \AA ³
Sistema cristalino	Triclínico	Z	2
Grupo espacial	P - 1	Densidad (calculada) (g/cm ³)	1,320
		Coefficiente de absorción	0,674 mm ⁻¹
		F (000)	640

4.6.2 Datos cristalográficos de la ullazina 57ca

El cristal de la ullazina **57ca** se obtuvo mediante la difusión lenta de hexano en una disolución concentrada de **57ca** en CHCl_3 .

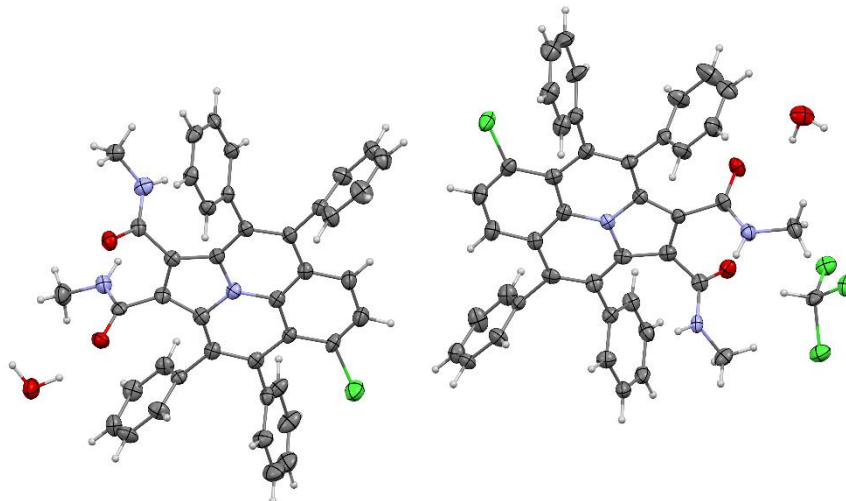


Figura 39. Estructura cristalina de la ullazina **57ca**. Los elipsoides fueron dibujados con un nivel de probabilidad del 50%.

Tabla 12. Datos cristalográficos para la ullazina **57ca**.

Número de deposición CCDC	CCDC2301671	Volumen	6975,4 (4) Å ³
Fórmula química	2(C ₄₂ H ₃₀ ClN ₃ O ₂)·CHCl ₃ ·2(H ₂ O)	Z	4
Peso molecular	1443,68	Densidad (calculada) (g/cm ⁻³)	1,35
Temperatura (K)	100	Coefficiente de absorción	2,39 mm ⁻¹
Longitud de onda	1,54178 Å	F (000)	3000
Tamaño del cristal (mm)	0,14 × 0,09 × 0,04		
Hábito cristalino	Prisma, amarillo claro intenso		
Sistema cristalino	Ortorómbico		
Grupo espacial	<i>Pna</i> 2 ₁		
Dimensiones de la celda unidad	<i>a</i> = 24,4351 (7) Å		
	<i>b</i> = 6,6153 (2) Å		
	<i>c</i> = 43,1522 (16) Å		

4.6.3 Datos cristalográficos de la ullazina UllaH 5,7-T

El cristal de la ullazina **UllaH 5,7-T** se obtuvo mediante la difusión lenta de hexano en una disolución concentrada de **UllaH 5,7-T** en DCM.

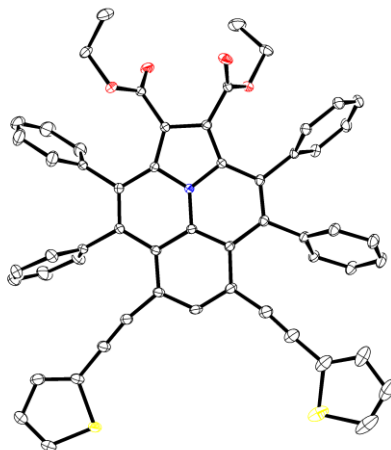


Figura 40. Estructura cristalina de la ullazina **UllaH 5,7-T**. Los elipsoides fueron dibujados con un nivel de probabilidad del 50%.

Tabla 13. Datos cristalográficos para la ullazina **UllaH 5,7-T**.

Número de deposición CCDC	CCDC2301673	Volumen	2341,8 (2) Å ³
Fórmula química	C ₅₆ H ₃₇ NO ₄ S ₂	Z	2
Peso molecular	851.99	Densidad (calculada) (g/cm ⁻³)	1.208
Temperatura (K)	100	Coefficiente de absorción	0,161 mm ⁻¹
Longitud de onda	0,71073 Å	F (000)	888
Tamaño del cristal (mm)	0,11 x 0,2 x 0,43		
Hábito cristalino	Bloque naranja claro		
Sistema cristalino	Triclínico		
Grupo espacial	<i>P</i> -1		
Dimensiones de la celda unidad	<i>a</i> = 12,1444 (6) Å		
	<i>b</i> = 13,1321 (7) Å		
	<i>c</i> = 15,2442 (9) Å		
	<i>α</i> = 88,318 (2)°		
	<i>β</i> = 76,682 (2)°		
	<i>γ</i> = 81,838 (2)°		

5 CONCLUSIONES

- Se ha desarrollado una nueva ruta sintética a ullazinas **57**, HAPs de tipo pireno dopados con átomos de nitrógeno, mediante una doble anulación oxidante [4+2] entre *N*-arilpirroles y alquinos catalizada por [RhCp*Cl₂]₂ y Cu(OAc)₂·H₂O como oxidante.

- La sustitución del anillo de pirrol con grupos electroattractores y coordinantes resultó ser imprescindible para el transcurso de la reacción.

- La relación estequiométrica entre los *N*-arilpirroles y alquinos, así como el tiempo de reacción y la temperatura, fueron claves a la hora de obtener buenos rendimientos de la ullazina deseada. Fue necesario un exceso del alquino con respecto al pirrol para la eficiencia de la reacción, así como altas temperaturas de 135 °C y 72 h de duración.

- La reacción resultó ser tolerante con grupos electroattractores y electrodonadores tanto en el anillo aromático del *N*-arilpirrol como en los del alquino diarilacetilénico; sin embargo, no se pudieron obtener ullazinas utilizando alquinos alifáticos, heteroaromáticos o asimétricos no diarílicos. Cabe destacar el alquino asimétrico **55j**, en el que uno de los fenilos está sustituido con un grupo diarilamina en *para*, con el que se pudo obtener la ullazina asimétrica **57bj** en bajo rendimiento.

- La bromación electrofílica selectiva de las ullazinas permitió obtener los derivados mono- (**58**) y dibromados (**59**, **62**) para posteriores aplicaciones sintéticas. Así mismo, la derivatización a través de reacciones de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira (**UllaH 5-T**, **UllaH 5,7-T** y **UllaH 6-T**) y Suzuki (**UllaH 5,7-TAA** y **UllaOMe 5,7-TAA** y **UllaOMe 5,7-ACbz**) originó ullazinas con aplicaciones fotovoltaicas en células solares. También se ha realizado una aminación Buchwald-Hartwig para la obtención de la ullazina tetrasustituida **Ulla 3,4,8,9-TAA**.

- El estudio de los espectros de emisión y absorción, así como del voltamograma cíclico de algunas ullazinas, permitió obtener los potenciales de oxidación, HOMOS y LUMOS y los band gap. Todos ellos son datos de gran relevancia de cara a posteriores aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.

- En una estrecha colaboración con el grupo del Prof. Nazario Martín, Universidad Complutense de Madrid, se han probado algunas de las ullazinas sintetizadas como materiales transportadores de huecos (HTMs) en células solares de perovskita con resultados preliminares prometedores de hasta el 11% de eficiencia (PCE) con la **UllaOMe 5,7-TAA**.

6 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Saeed, F.; Zohaib, A. *Eng. Proc.* **2022**, *11*, 35.
- (2) Hamadani, B. H. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *117*, 043904.
- (3) Rehman, F.; Syed, I. H.; Khanam, S.; Ijaz, S.; Mehmood, H.; Zubair, M.; Massoud, Y.; Mehmood, M. Q. *Energy Adv.* **2023**, *2*, 1239.
- (4) Corkish, R. *Encyclopedia of Energy*, ed. C. J. Cleveland, Elsevier, New York, 2004, pp. 545–557.
- (5) Zhang, T.; Wang, M.; Yang, H. *Energies*, **2018**, *11*, 3157.
- (6) Muteri, V.; Cellura, M.; Curto, D.; Franzitta, V.; Longo, S.; Mistretta, M.; Parisi, M. L. *Energies*, **2020**, *13*, 252.
- (7) Ahmad, K. S.; Naqvi, S. N.; S. Bibi Jaffri, S. B. *Rev. Inorg. Chem.* **2020**, *41*, 21.
- (8) a) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737; b) Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2003**, *4*, 145.
- (9) Wu, C.; Chen, B.; Zheng, X.; Priya, S. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2016**, *157*, 438.
- (10) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- (11) Li, N.; Niu, X.; Chen, Q.; Zhou, H. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8235.
- (12) a) Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. *Nature* **2013**, *501*, 395; b) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nature* **2013**, *499*, 316.
- (13) a) Mitzi, D. B. *Progress in Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1999**, p. 1.; b) Zheng, L.; Ma, Y.; Chu, S.; Wang, S.; Qu, B.; Xiao, L.; Chen, Z.; Gong, Q.; Wu, Z.; Hou, X. *Nanoscale* **2014**, *6*, 8171.
- (14) a) D'Innocenzo, V.; Grancini, G.; Alcocer, M. J. P.; Kandada, A. R. S.; Stranks, S. D.; Lee, M. M.; Lanzani, G.; Snaith, H. J.; Petrozza, A. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3586; b) Li, Y.; Yan, W.; Li, Y.; Wang, S.; Wang, W.; Bian, Z.; Xiao, L.; Gong, Q. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14485.
- (15) Hsiao, Y.-C.; Wu, T.; Li, M.; Liu, Q.; Qin, W.; Hu, B. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 15372.
- (16) Zimmermann, I.; Urieta-Mora, J.; Gratia, P.; Aragón, J.; Grancini, G.; Molina-Ontoria, A.; Ortí, E.; Martín, N.; Nazeeruddin, M. K. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601674.
- (17) Kim, J. K.; Lee, J.-K.; Jung, H. S.; Shin, H.; Park, N.-G. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7867.
- (18) Jena, A. K.; Kulkarni, A.; Miyasaka, T. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3036.
- (19) NREL <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- (20) Kim, B. J.; Lee, S.; Jung, H. S. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 12215.

- (21) Bello, S.; Urwick, A.; Bastianini, F.; Nedoma, A. J.; Dunbar, A. *Energy Rep.* **2022**, *8*, 89.
- (22) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.
- (23) Zhang, C.; Wei, K.; Hu, J.; Cai, X.; Du, G.; Deng, J.; Luo, Z.; Zhang, X.; Wang, Y.; Yang, L.; Zhang, J. *Mater. Today* **2023**, *67*, 518.
- (24) Urieta-Mora, J.; García-Benito, I.; Molina-Ontoria, A.; Martín, N. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8541.
- (25) Li, S.; Cao, Y.-L.; Li, W.-H.; Bo, Z.-S. *Rare Met.* **2021**, *40*, 2712.
- (26) Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233.
- (27) Schloemer, T. H.; Christians, J. A.; Luther, J. M.; Sellinger, A. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1904.
- (28) Rakstys, K.; Igci, C.; Nazeeruddin, M. K. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6748.
- (29) Heinze, J.; Frontana-Urbe, B. A.; Ludwigs, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4724.
- (30) Yoo, J. J.; Seo, G.; Chua, M. R.; Park, T. G.; Lu, Y.; Rotermund, F.; Kim, Y.-K.; Moon, C. S.; Jeon, N. J.; Correa-Baena, J.-P.; Bulovic, Shin, S. S.; Bawendi, M. G.; Seo, J. *Nature* **2021**, *590*, 587.
- (31) a) Tour, J. M.; Wu, R.; Schumm, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5662; b) Para una síntesis sostenible de Spiro-OMeTAD, ver: Mattiello, S.; Lucarelli, G.; Calascibetta, A.; Polastri, L.; Ghiglietti, E.; Podapangi, S. K.; Brown, T. M.; Sassi, M.; Beverina, L. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 4750.
- (32) Aumaitre, C.; Morin, J.-F. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1142.
- (33) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science*, **2004**, *306*, 666.
- (34) Rieger, R.; Müllen, K. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315.
- (35) Hückel, E. *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204.
- (36) Clar, E. *The aromatic sextet*, Wiley, London, **1972**.
- (37) Solà, M. *Front. Chem.* **2013**, *1*, 4.
- (38) Ye, Q.; Chi, C. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4046.
- (39) Thorley, K. J.; Anthony, J. E. *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 642.
- (40) Figueira-Duarte, T. M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260.
- (41) Laurent, A. *Ann. Chim. Phys.* **1837**, *66*, 136.
- (42) Gräbe, C. *Liebigs Ann.* **1871**, *158*, 285.
- (43) Meyer, R. *Chem. Ver.* **1912**, *45*, 1609.
- (44) Freund, M. *Chem. Ber.* **1897**, *30*, 1383.
- (45) Weitzenbock, R. *Mh. Chem.* **1913**, *34*, 193.
- (46) Förster, T.; Kasper, K. *Z. Elektrochem.* **1955**, *59*, 976.
- (47) Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*; Wiley-Interscience: London, 1970.

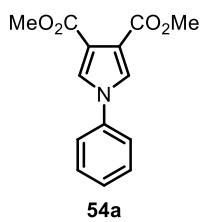
- (48) Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039.
- (49) Escande, A.; Ingleson, M. J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6257.
- (50) Baumgartner, T. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1613.
- (51) Zhang, L.; Fakhouri, S. M.; Liu, F.; Timmons, J. C.; Ran, N. A.; Briseno, A. L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1329.
- (52) Liu, J.; Feng, X. *Synlett* **2020**, *31*, 211.
- (53) a) Baumgartner, T.; Jäkle, F. *Main Group Strategies Towards Functional Hybrid Materials*; Wiley-VCH: Weinheim, 2018; b) Parke, S. M.; Boone, M. P.; Rivard, E. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9485.
- (54) Deng, C.-L.; Bard, J. P.; Zakharov, L. N.; Johnson, D. W.; Haley M. M. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6427.
- (55) Jeon, N. J.; Lee, J.; Noh, J. H.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Seok, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19087.
- (56) Stępień, M.; Gońka, E.; Żyła, M.; Sprutta, N. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479.
- (57) Deng, D.; Pan, X.; Yu, L.; Cui, Y.; Jiang, Y.; Qi, J.; Li, W.-X.; Fu, Q.; Ma, X.; Xue, Q.; Sun, G.; Bao, X. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1188.
- (58) Wu, P.; Du, P.; Zhang H.; Cai, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 6920.
- (59) Borissov, A.; Maurya, Y. K.; Moshniaha, L.; Wong, W.-S.; Żyła-Karwowska, M.; Stępień, M. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 565.
- (60) a) Delcamp, J. H.; Yella A.; Holcombe, T. W.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 376; b) Xia, J.; Cavazzini, M.; Igci, C.; Momblona, C.; Orlandi, S.; Ding, B.; Zhang, Y.; Kanda, H.; Klipfel, N.; Khan, S. B.; Asiri A. M.; Dyson, P. J.; Pozzi, G.; Nazeeruddin, M. K. *Sol. RRL* **2021**, 2100926.
- (61) Boekelheide, V.; Windgassen, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2020.
- (62) Cebrián, C. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 11943.
- (63) Zhang, Y.; Cheema, H.; McNamara, L.; Hunt, L. A.; Hammer, N. I.; Delcamp, J. H. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5939.
- (64) Gerson, F.; Metzger, A. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2031.
- (65) Balli, H.; Zeller, M. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2135.
- (66) Kanno, K.-i.; Liu, Y.; Iesato, A.; Nakajima, K.; Takahashi, T. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5453.
- (67) Zhou, J.; Yang, W.; Wang, B.; Ren, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12293.
- (68) Wan, D.; Li, X.; Jiang, R.; Feng, B.; Lan, J.; Wang, R.; You, J. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2876.
- (69) Das, A.; Ghosh, I. y König, B. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8695.
- (70) Wang, D., Liu, Y.; Wang, L.; Cheng, H.; Zhang, Y.; Gao, G. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1407.
- (71) Berger, R.; Wagner, M.; Feng, X. y Müllen, K. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 436.

- (72) Docherty, J. H.; Lister, T. M.; McArthur, G.; Findkay, M. T.; Domingo-Legarda, P.; Kenyon, J.; Choudhary, S.; Larrosa, I. *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 7692.
- (73) Chen, X; Engle, K.M.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094.
- (74) Hashiguchi, B. G.; Bischof, S. M.; Konnick, M. M.; Periana, R. A. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 885.
- (75) Qi, X.; Li, Y.; Bai, R.; Lan, Y. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2799.
- (76) Roudesly, F.; Oble, J.; Poli, G. *J. Mol. Cat. A Chem.* **2017**, 426, 275.
- (77) a) Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624; b) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147; c) Shi, G.; Zhang, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1419; d) DeSarkar, S.; Liu, W.; Kozhushkov, S. I.; Ackermann, L. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1461.
- (78) Rej, S.; Chatani, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8304.
- (79) Gulías, M.; Mascareñas, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11000.
- (80) Umeda, N.; Tsurugi, H.; Satoh, T.; Miura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4019.
- (81) Zhang, G.; Yang, L.; Wang, Y.; Xie, Y.; Huang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8850.
- (82) Jayakumar, J.; Parthasarathy, J.; Chen, Y.-H.; Lee, T.-H.; Chuang, S.-H.; Cheng, C.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9889.
- (83) a) Ge, Q.; Hu, Y.; Li, B.; Wang, B. *Org. Lett.*, **2016**, *18*, 2483; b) Owen, J. S.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 26, 8247.
- (84) Davies, D. L.; Ellul, C. E.; Macgregor, S. A.; McMullin, C. L.; Singh K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9659.
- (85) Umeda, N.; Hirano, K.; Satoh, T.; Shibata, N.; Sato, H.; Miura, M. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 13.
- (86) Choundhury, J.; Ghorai, D. *ACS Catal* **2015**, *5*, 2692.
- (87) Ge, Q.; Li, B.; Wang, B. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 1814.
- (88) Villar, J. M.; Suárez, J.; Varela, J. A.; Saá, C. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1702.
- (89) Huang, J.-R.; Zhang, Q.-R.; Qu, C.-H.; Sun, X.-H.; Dong, L.; Chen, Y.-C. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1878.
- (90) Hu, Y.; Jia, Y.; Tuo, Z.; Zhou, W. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1845.
- (91) Noland, W. E.; Lee, C. K. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4573.
- (92) Arnold, D. P.; Nitschinsk, L. J.; Smith, G.; Kennard, C. H. L. *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 953.
- (93) a) Antilla, J. C.; Baskin, J. M.; Barder, T. E.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5578; b) Xu, Z.-L.; Li, H.-X.; Ren, Z.-G.; Du, W.-Y.; Xu, W.-C.; Lang, J.-P. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 5282.
- (94) De Carvalho, R. L.; Diogo, E. B. T.; Homölle, S. L.; Dana, S.; Da Silva Júnior, E. N.; Ackermann, L. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 6359.
- (95) Hyster, T. K.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10565.

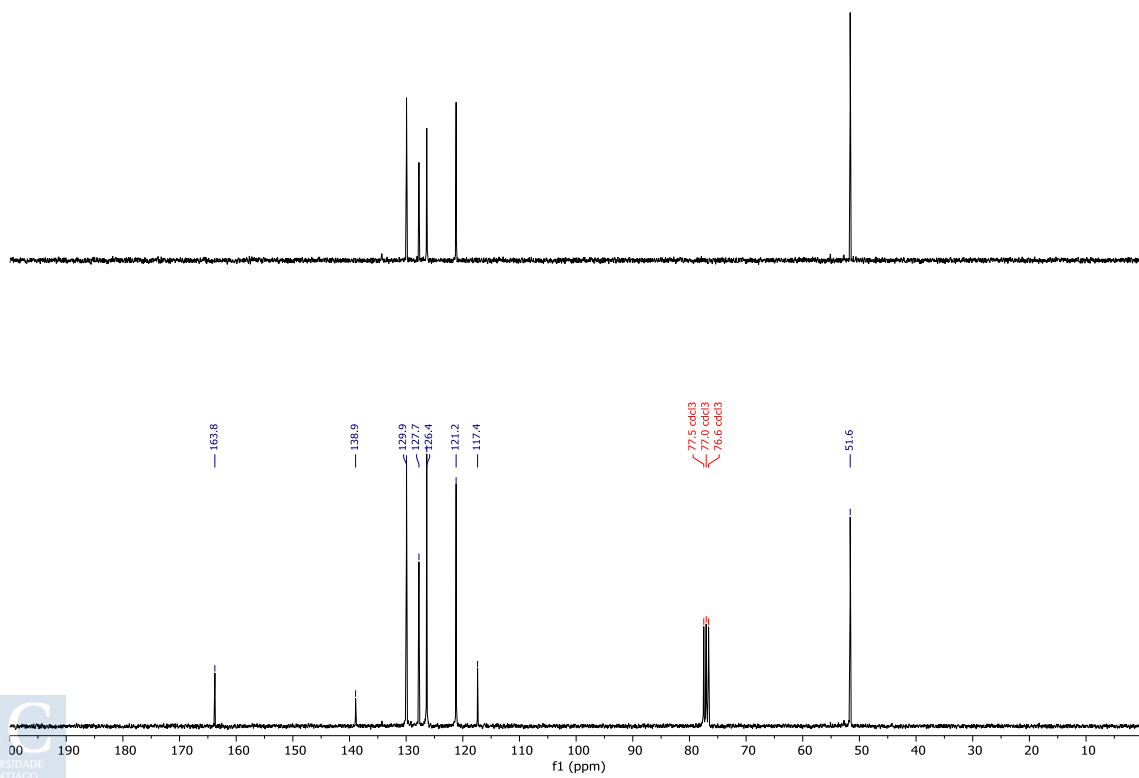
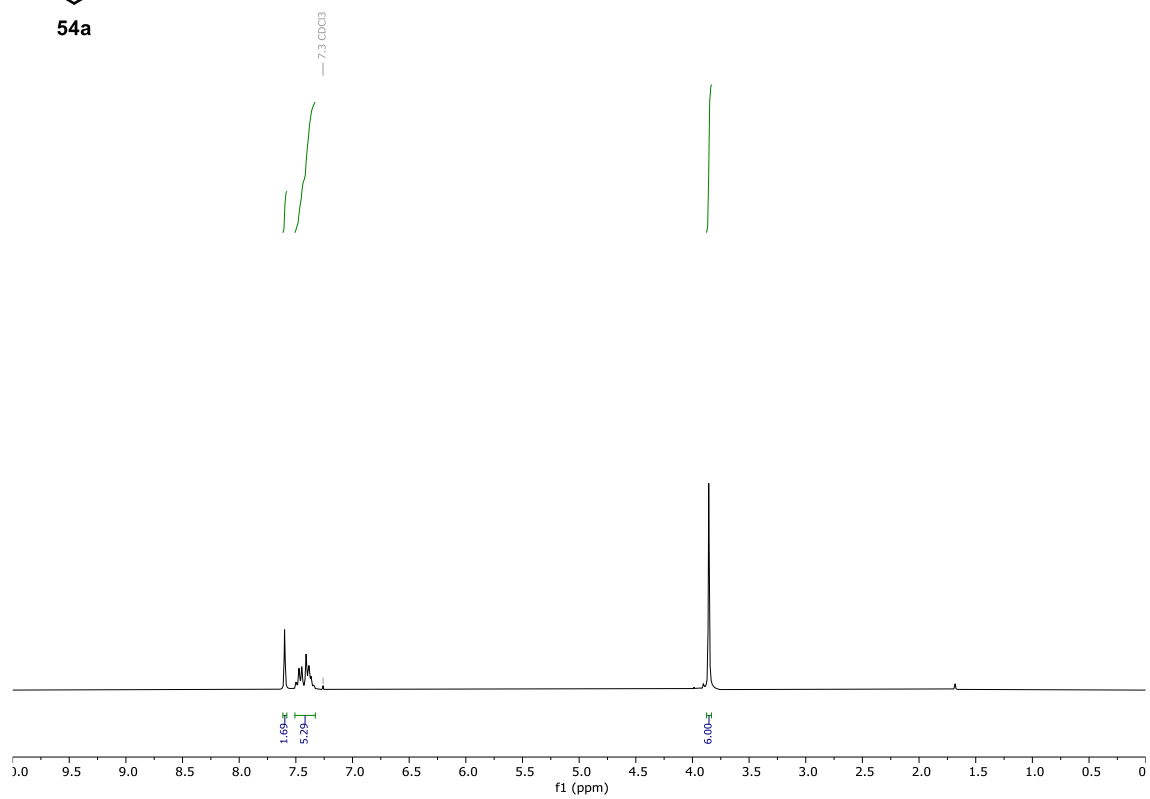
- (96) a) Murfin, L. C.; Weber, M.; Park, S. J.; Kim, W. T.; Lopez-Alled, C. M.; McMullin, C. L.; Pradaux-Caggiano, F.; Lyall, C. L.; Kociok-Köhn G.; Wnek, J.; Buell, S. D.; Yoon, J.; Kim, H. M.; James, T. D.; Lewil, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19389; b) Ito, A.; Ishii, A.; Amaki, T.; Fukuda, K.; Yamasaki, R.; Okamoto, I. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 1929.
- (97) a) Mathew, S.; Astani, N. A.; Curchod, B. F. E.; Delcamp, J. H.; Marszalek, M.; Frey, J.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 2332; b) Zhang, Y.; Cheema, H.; McNamara, L.; Hunt, L. A.; Hammer, N. I.; Delcamp, J. H. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5939.
- (98) a) García-Benito, I.; Zimmermann, I.; Urieta-Mora, J.; Aragón, J.; Calbo, J.; Perles, J.; Serrano, A.; Molina-Ontoria, A.; Ortí, E.; Martín, N.; Nazeeruddin, M. K. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1801734; b) Santos, J.; Calbo, J.; Sandoval-Torrientes, R.; García-Benito, I.; Kanda, H.; Zimmermann, I.; Aragón, J.; Nazeeruddin, M. K.; Ortí, E.; Nazario, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 28214; c) Xia, J.; Zhang, Y.; Cavazzini, M.; Orlandi, S.; Ding, B.; Kanda, H.; Klipfel, N.; Gao, X.-X.; Ain, Q. U.; Jankauskas, V.; Rakstys, K.; Hu, R.; Qiu, Z.; Asiri, A. M.; Kim, H.; Dyson, P. J.; Pozzi, G.; Nazeeruddin, M. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212891.
- (99) Ibrahim, D.; Boulet, P.; Gros, P. C.; Pierrat, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *22*, 3331.
- (100) Mao, M.; Ren, M.-G.; Song, Q.-H. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15512.
- (101) a) Roth, H. G.; Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Synlett* **2016**, *27*, 714; b) Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197.
- (102) Pommerehne, J.; Vestweber, H.; Guss, W.; Mahrt, R. F.; Bässler, H.; Porsch, M.; Daub, J. *Adv. Mat.* **1995**, *7*, 551.
- (103) Caicedo-Reina, M.; Pérez-Escribano, M.; Urieta-Mora, J.; García-Benito, I.; Calbo, J.; Ortiz, A.; Insuasty, B.; Molina-Ontoria, A.; Ortí, E.; Martín, N. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 8223.
- (104) Öztaş, Z.; Pamuk, M.; Algi, F. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 2048.
- (105) a) Park, K.; Bae, G.; Moon, J.; Choe, J.; Song, K. H.; Lee, S. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6244; b) Tasiar, M.; Gryko, D. T.; Shen, J.; Kadish, K. M.; Becherer, T.; Langhals, H.; Ventura, B.; Flamigni, L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19699; c) Choi, G.; Kim, H. E.; Hwang, S.; Jang, H.; Chung, W.-J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4190; d) Kim, H. T.; Kang, E.; Kim, M.; Joo, J. M. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3657; e) Kashanna, J.; Nagaraju, K.; Swamy, K. C. K. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1576; f) Stein, P. M.; Pascher, J.; Stracke, J.; Levacher, V. S.; Wagner, J. A.; Rominger, F.; Oeser, T.; Rudolph, M.; Hashmi, A. S. K. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364*, 3817; Utila, S.; Miozzo, L.; Fumagalli, E. M.; Bergantin, S.; Ruffo, R.; Parravicini, M.; Papagni, A.; Moret, M.; Sassella, A.; *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 4147.

7 ANEXOS

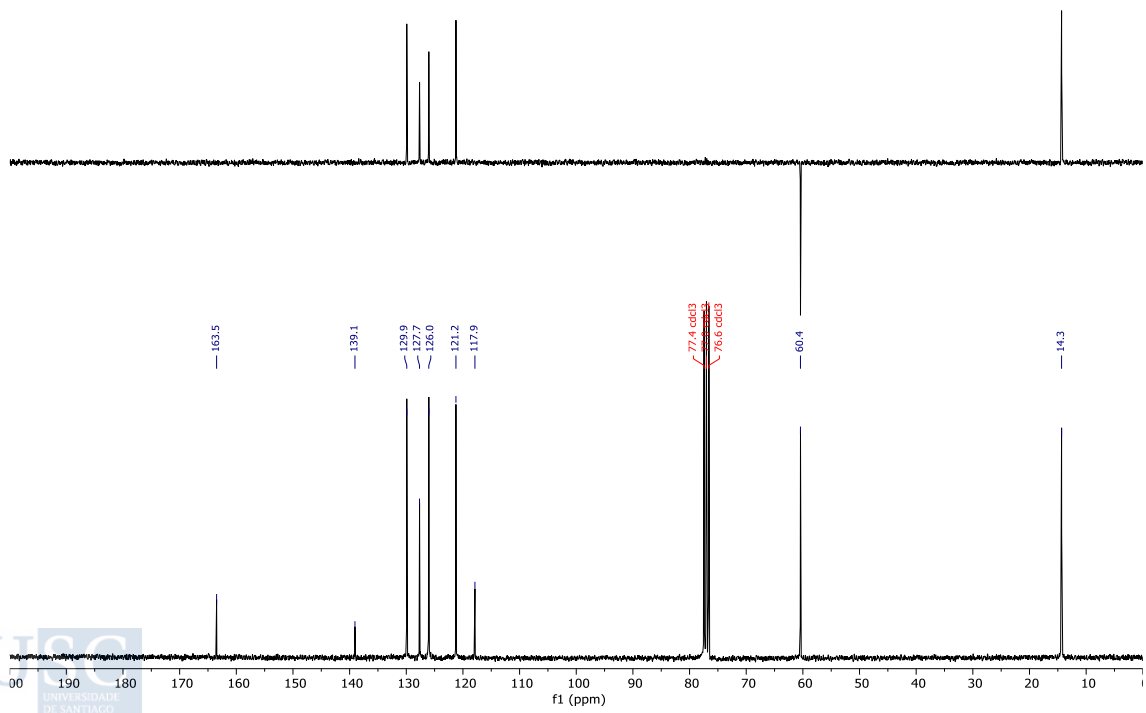
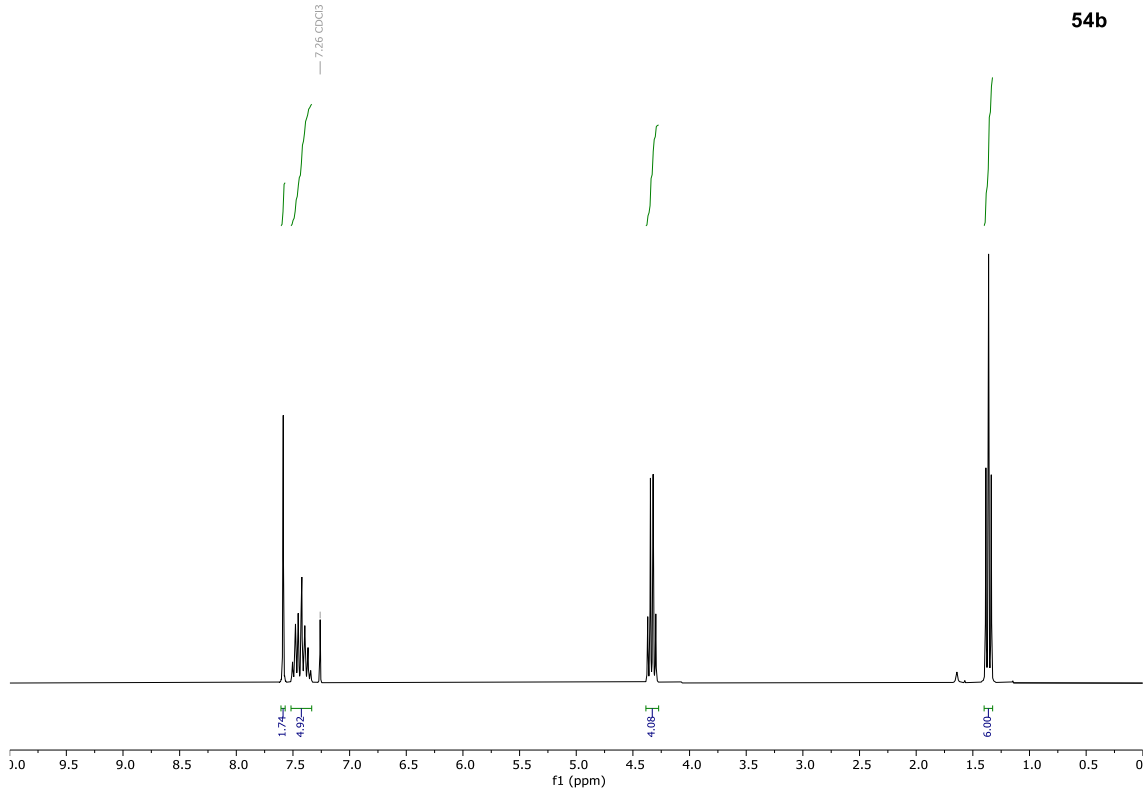
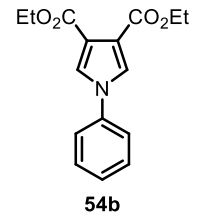
7.1 ANEXO I: ESPECTROS DE RMN

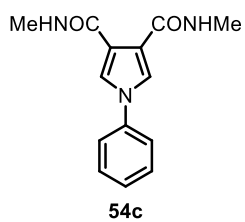


^1H -RMN (300 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (75 MHz) en CDCl_3

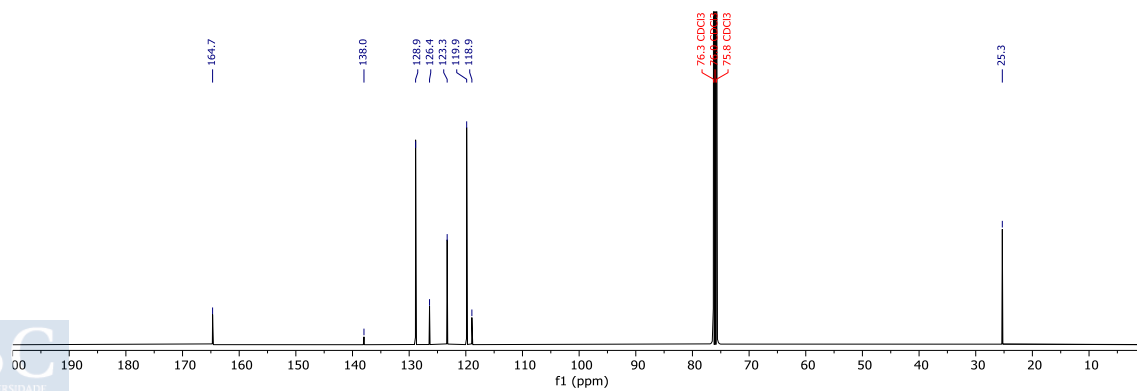
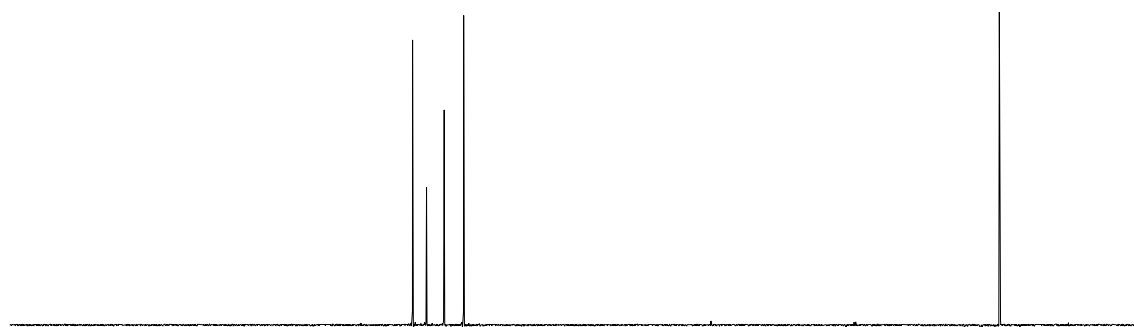
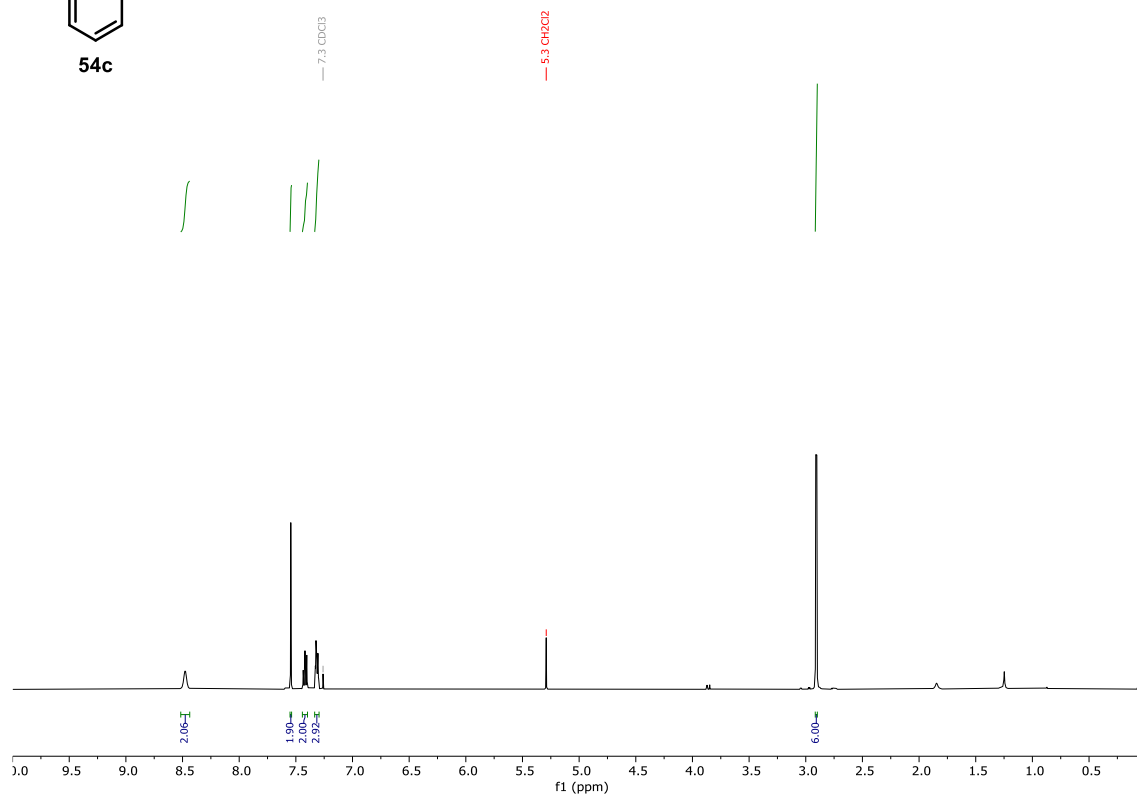


^1H -RMN (300 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (75 MHz) en CDCl_3

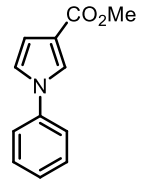




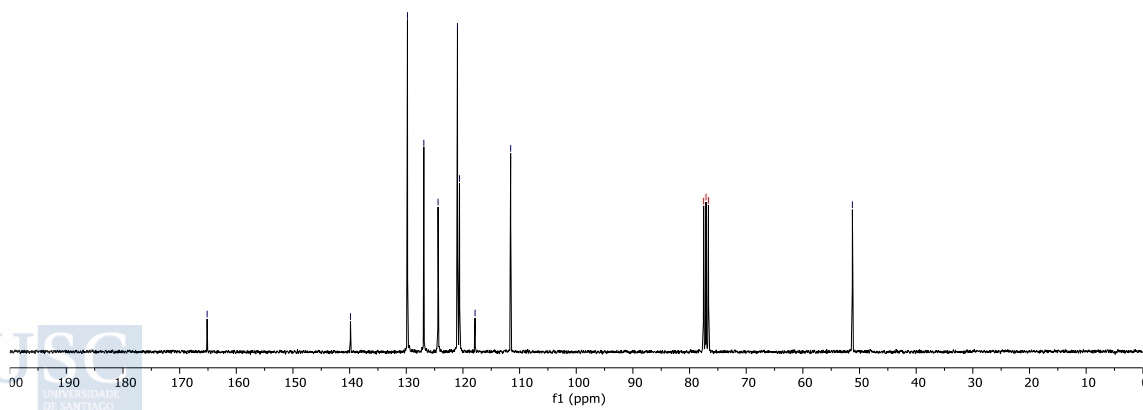
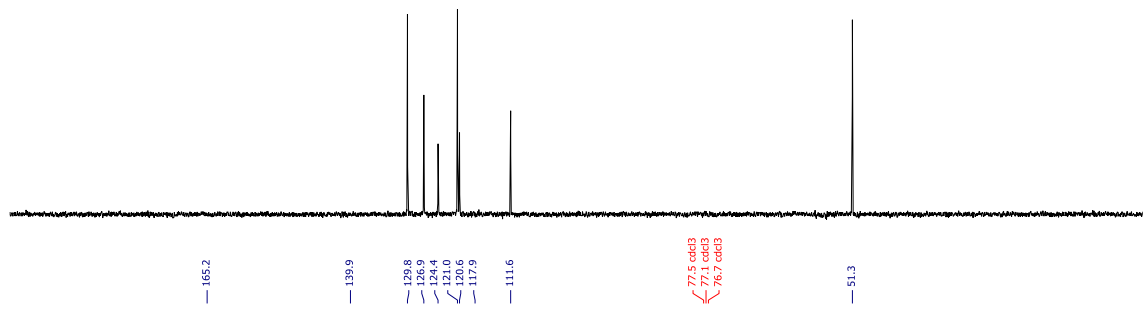
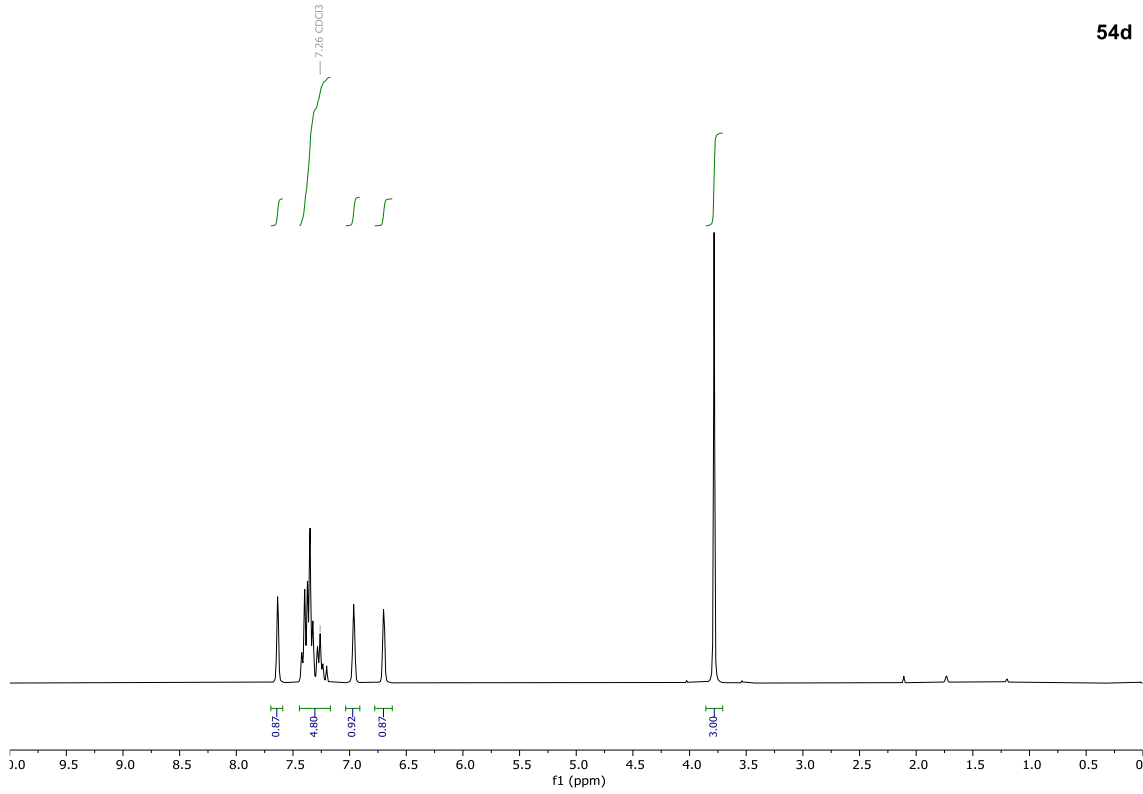
^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

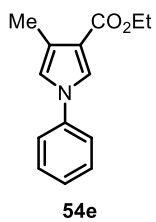


^1H -RMN (300 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (75 MHz) en CDCl_3

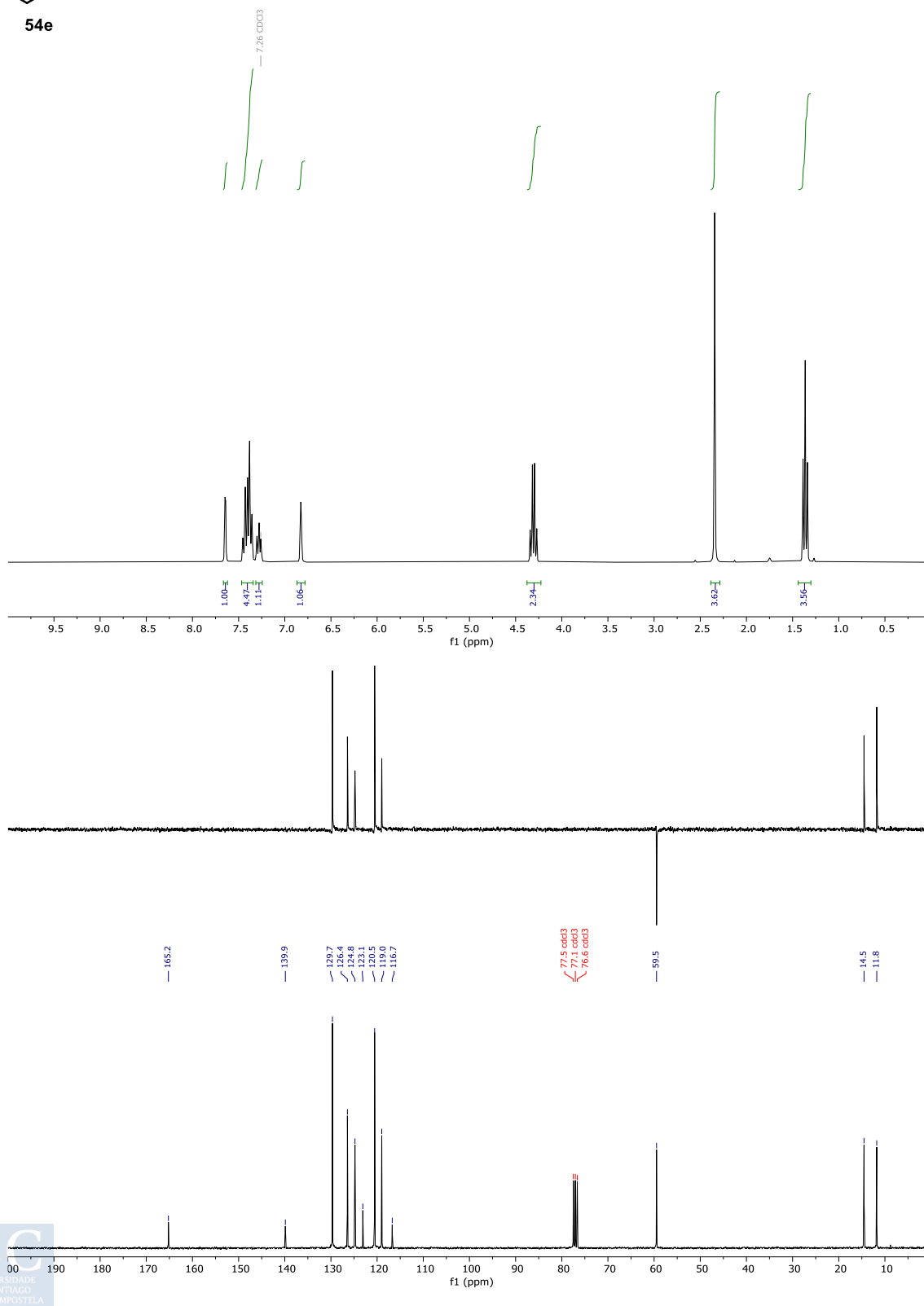


54d

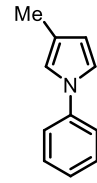




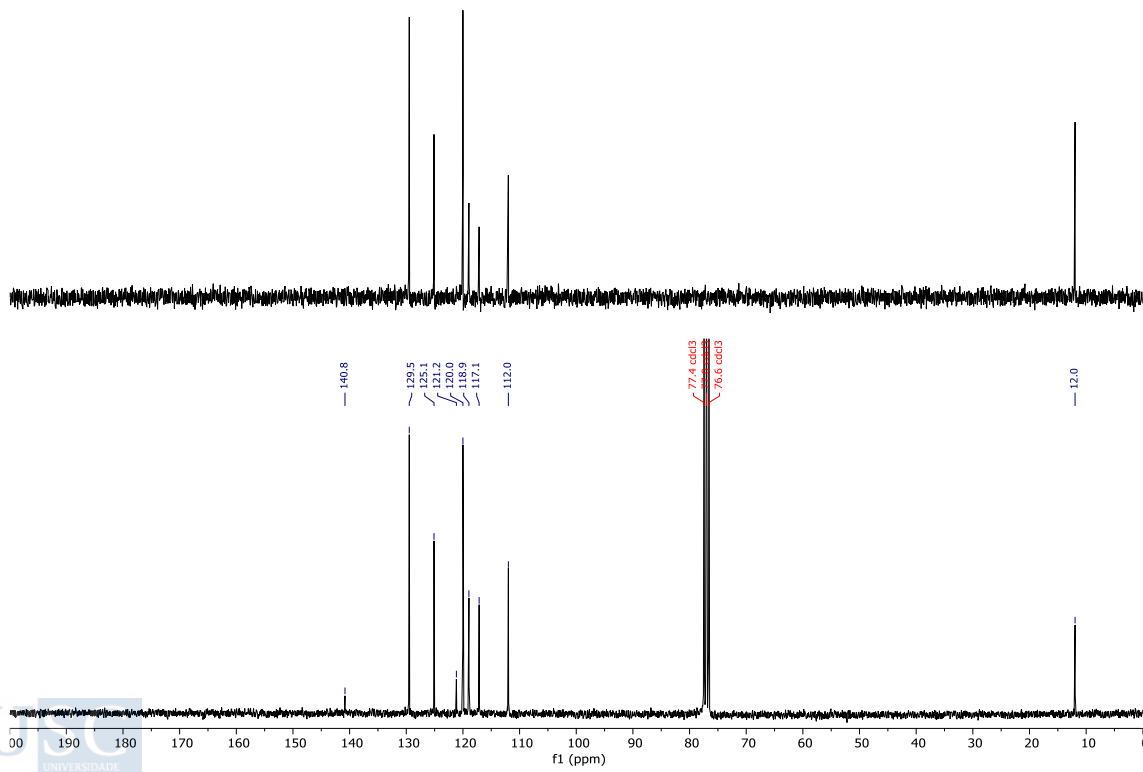
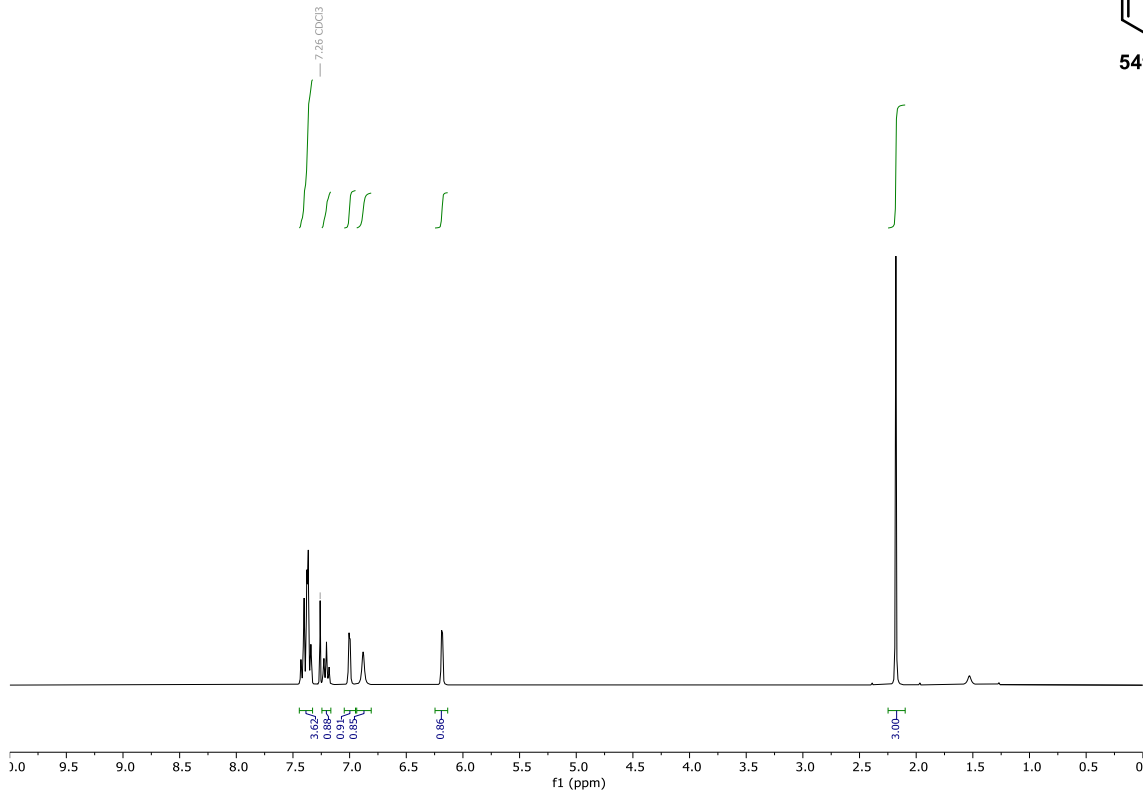
^1H -RMN (300 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (75 MHz) en CDCl_3

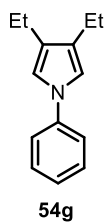


$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (75 MHz) en CDCl_3

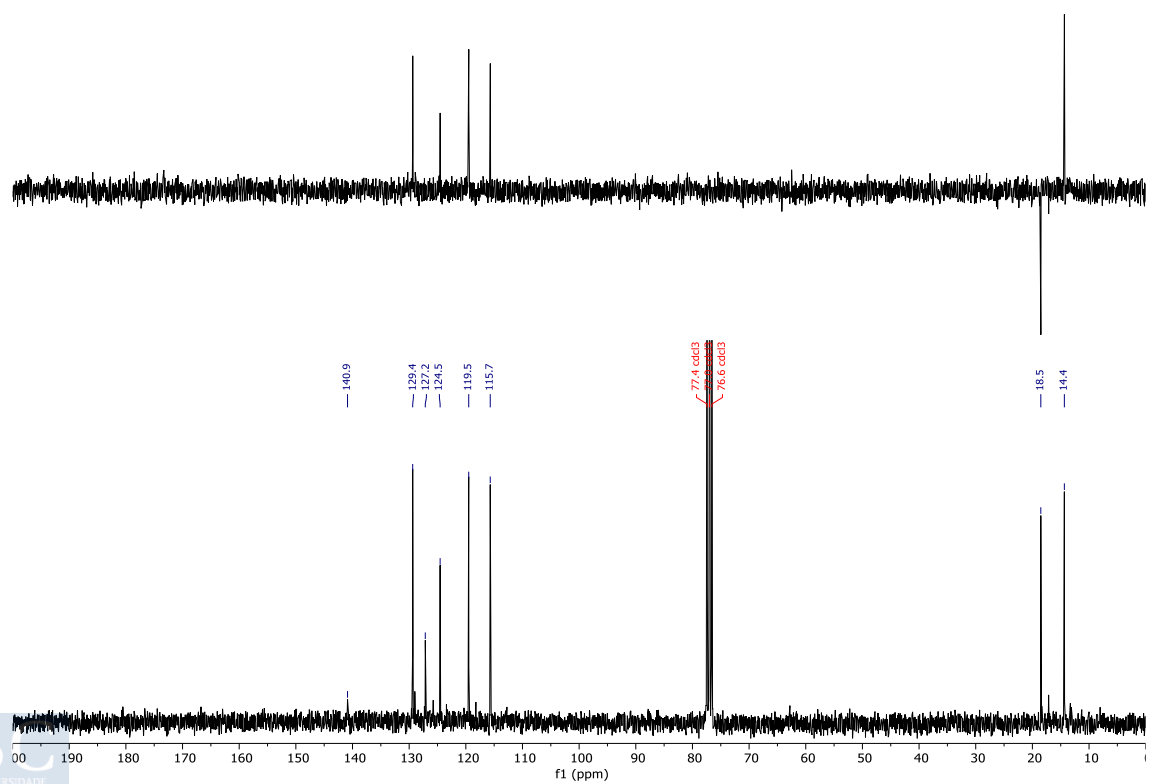
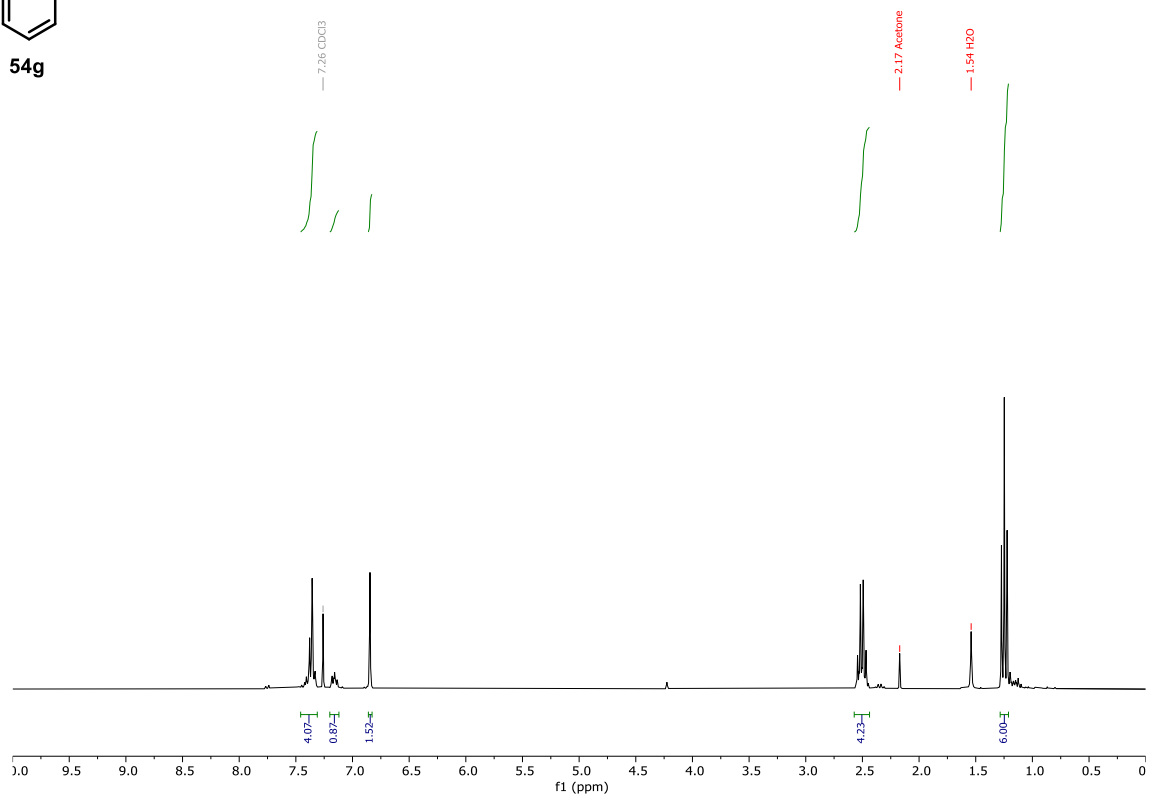


54f

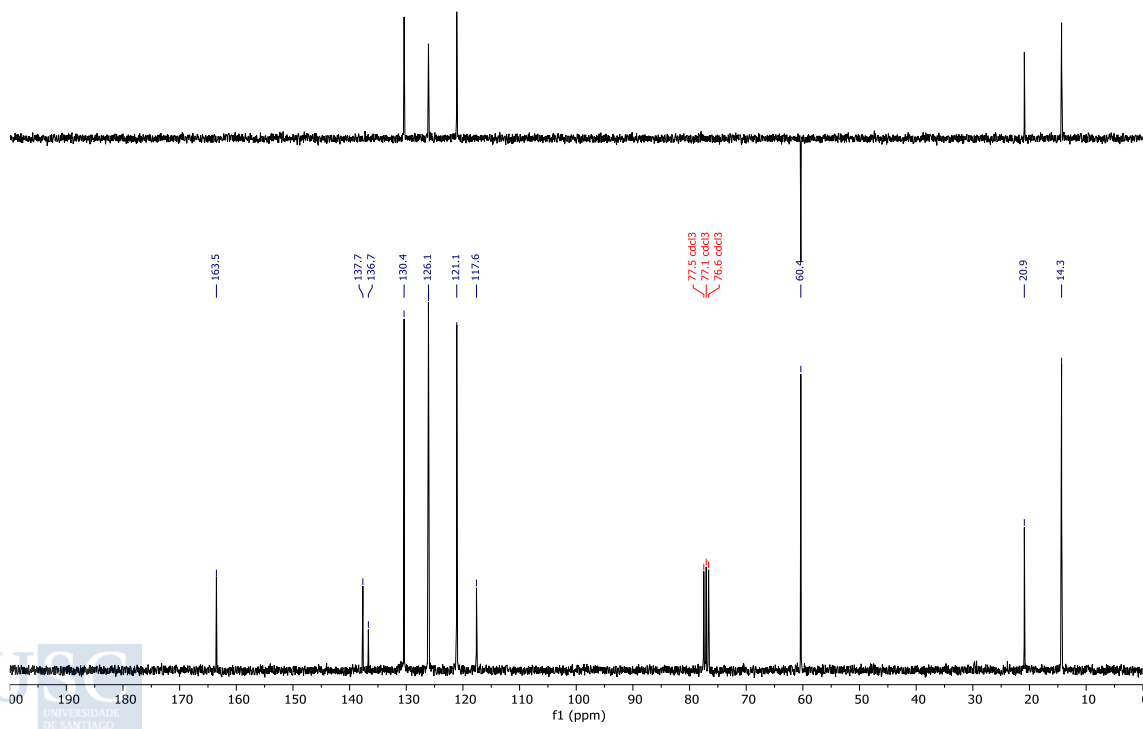
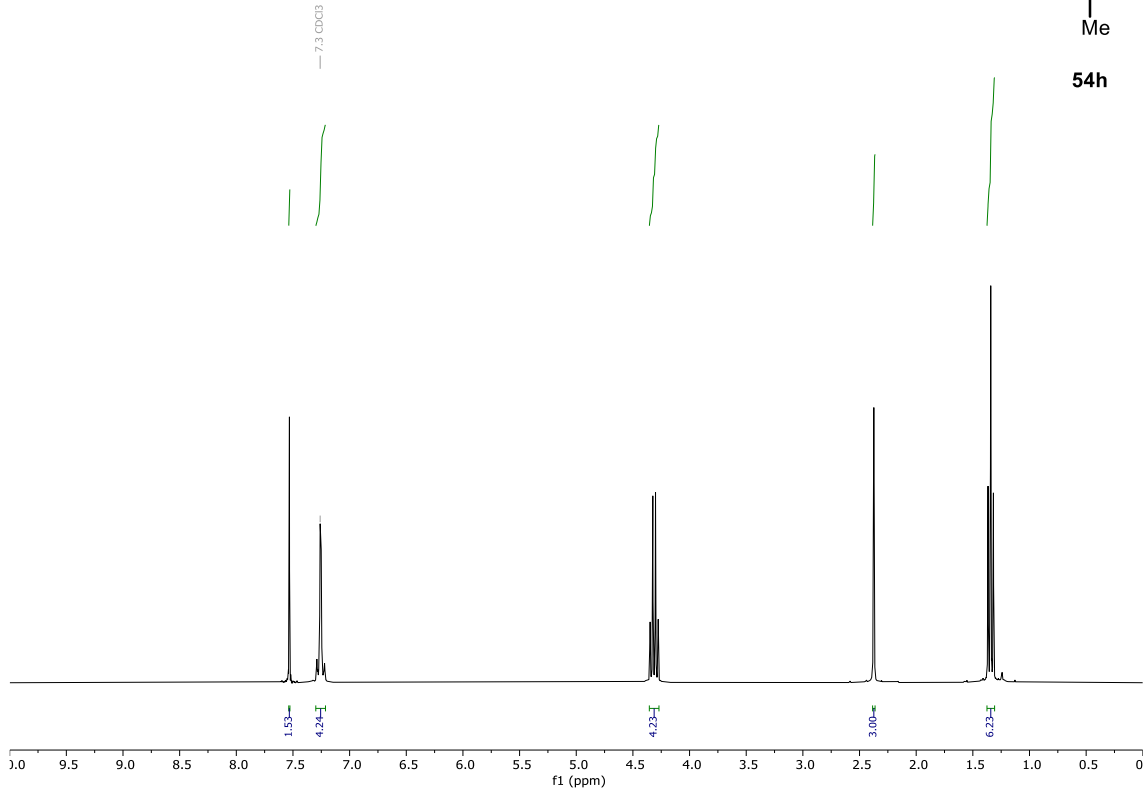
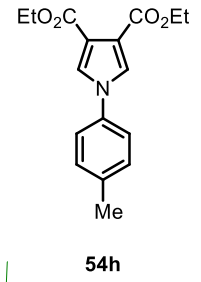


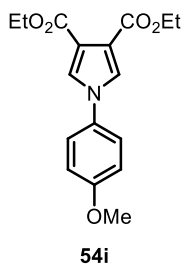


^1H -RMN (300 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (75 MHz) en CDCl_3

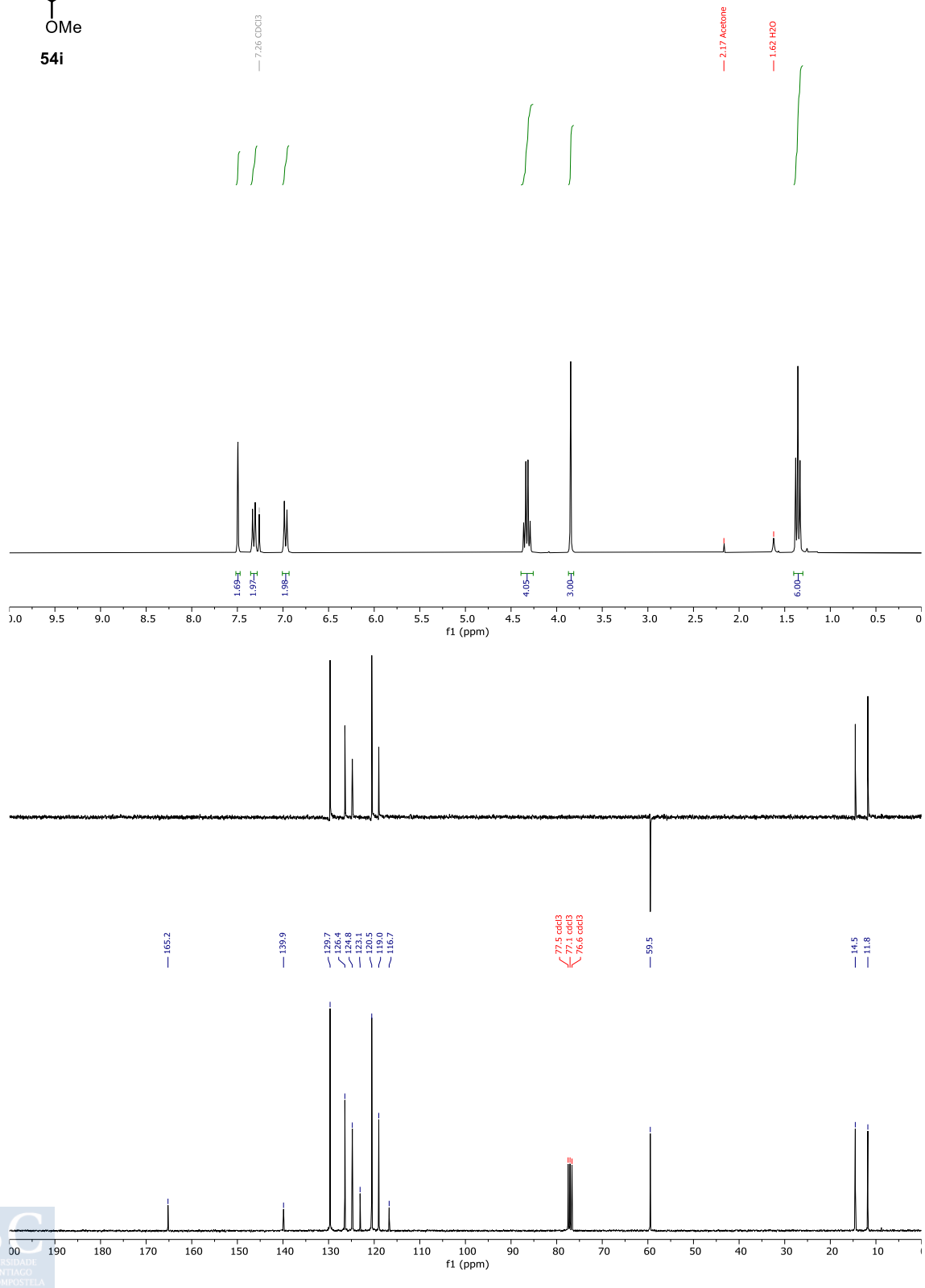


$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (75 MHz) en CDCl_3

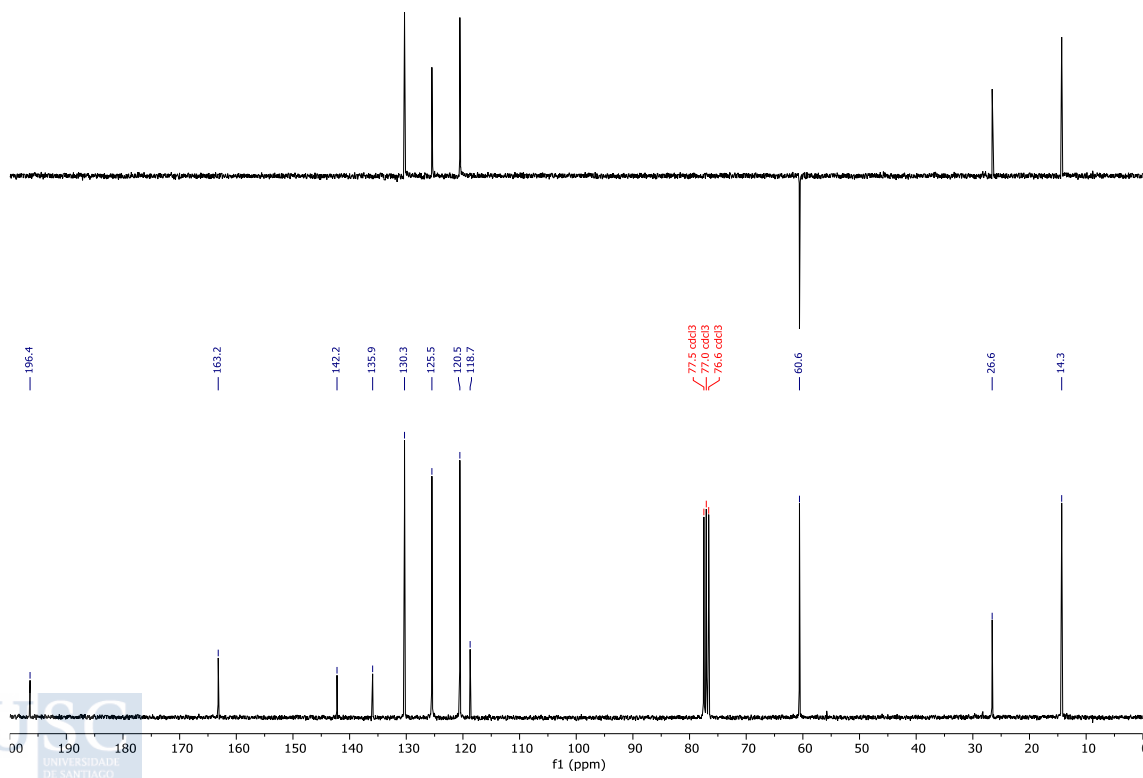
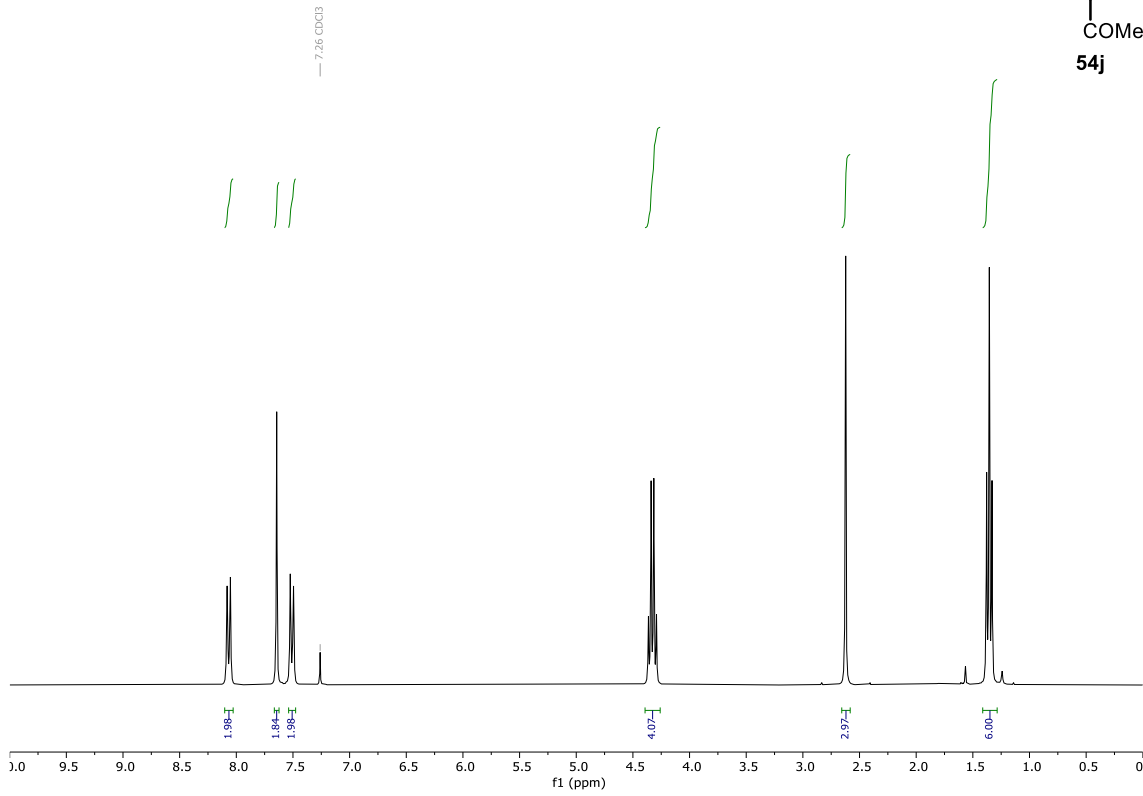
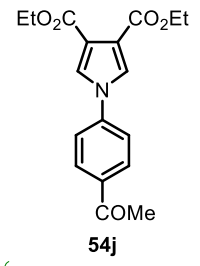


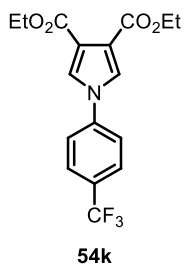


^1H -RMN (300 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (75 MHz) en CDCl_3

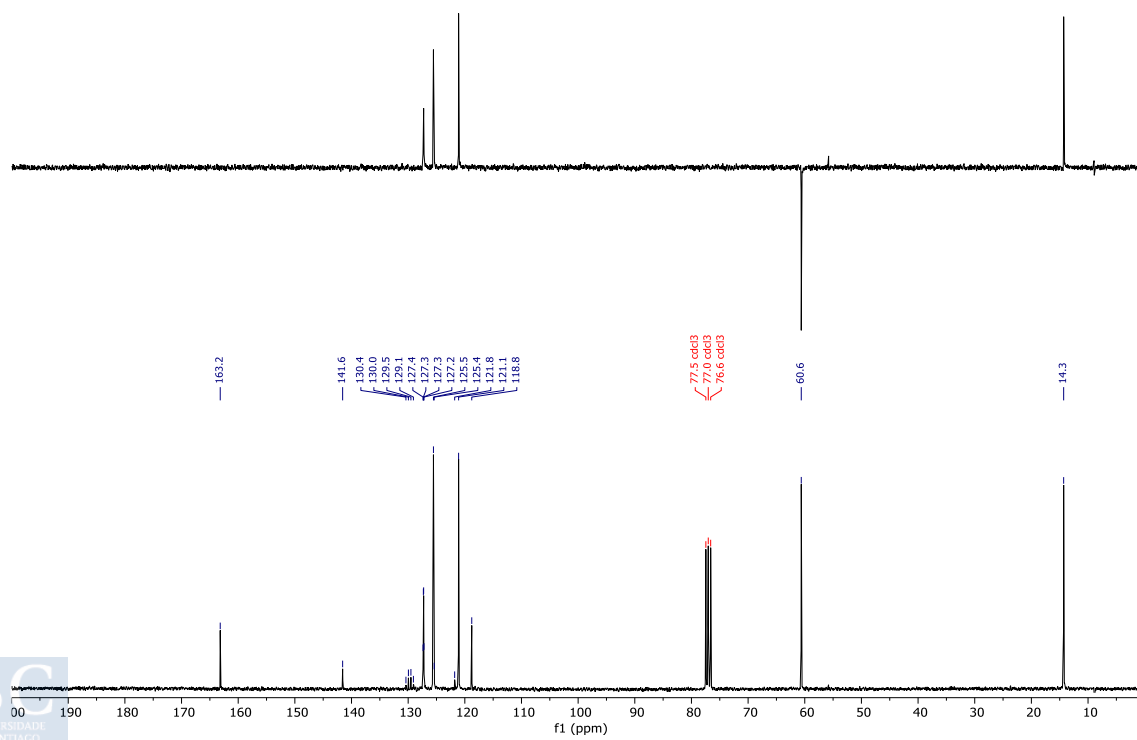
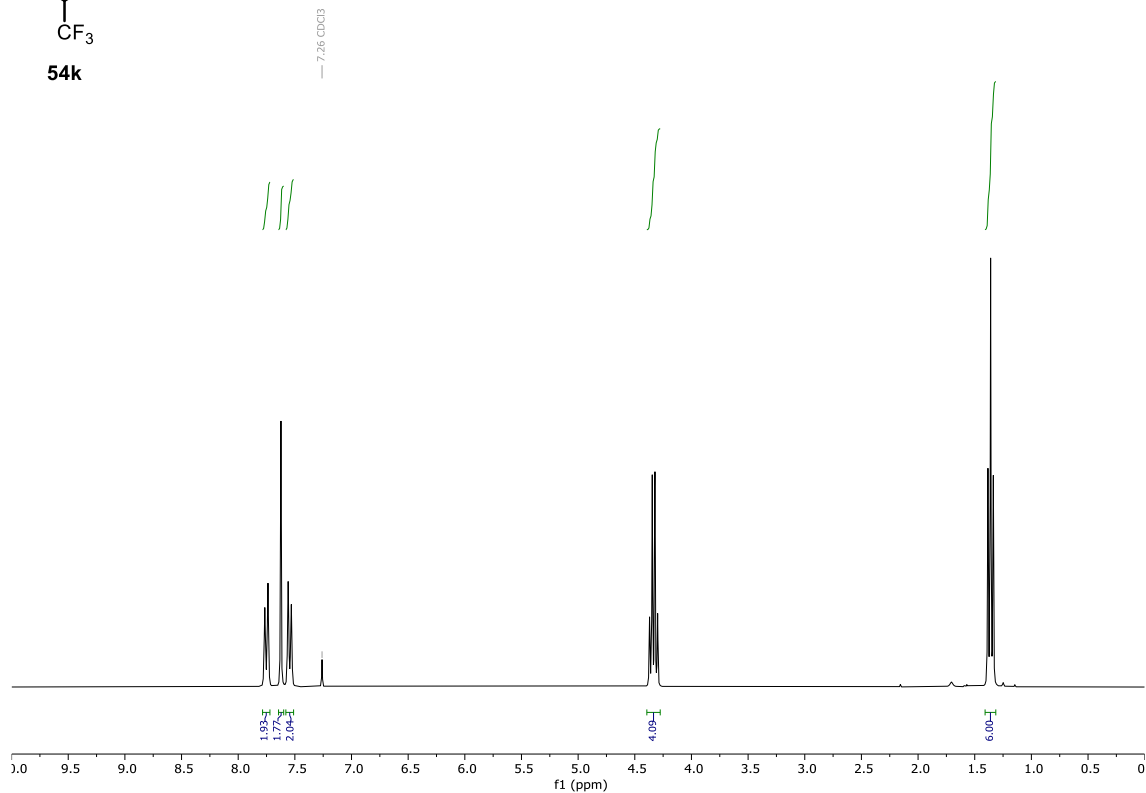


^1H -RMN (300 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (75 MHz) en CDCl_3

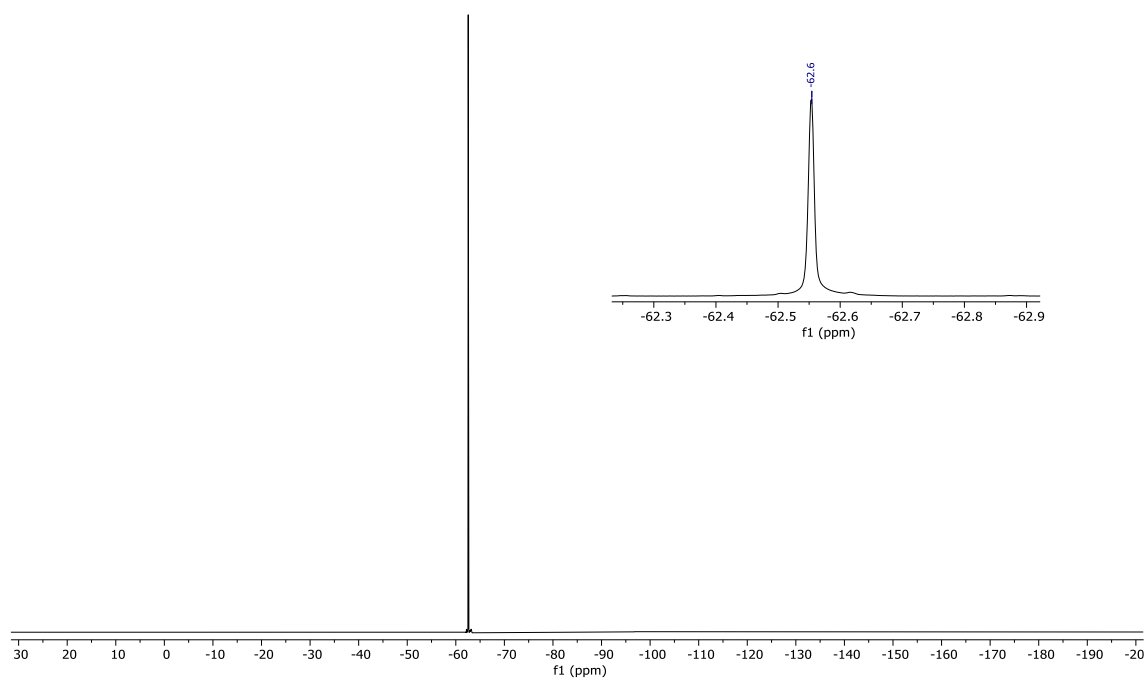


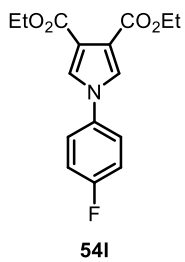


^1H -RMN (300 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (75 MHz) en CDCl_3

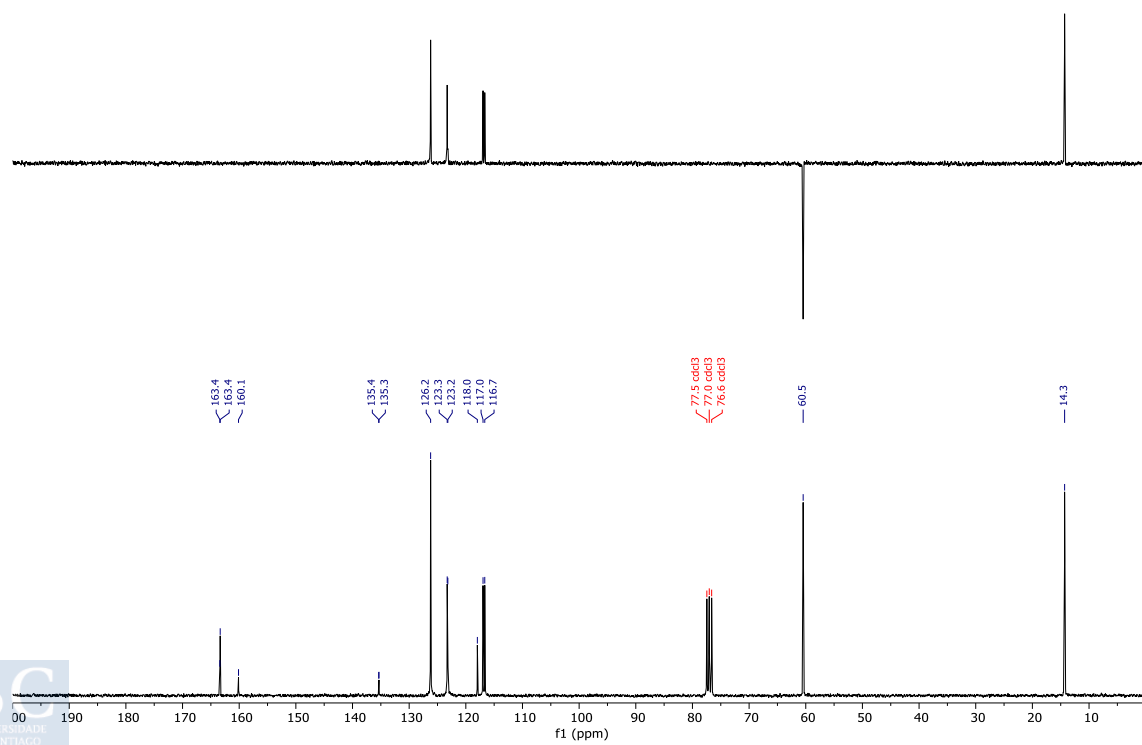
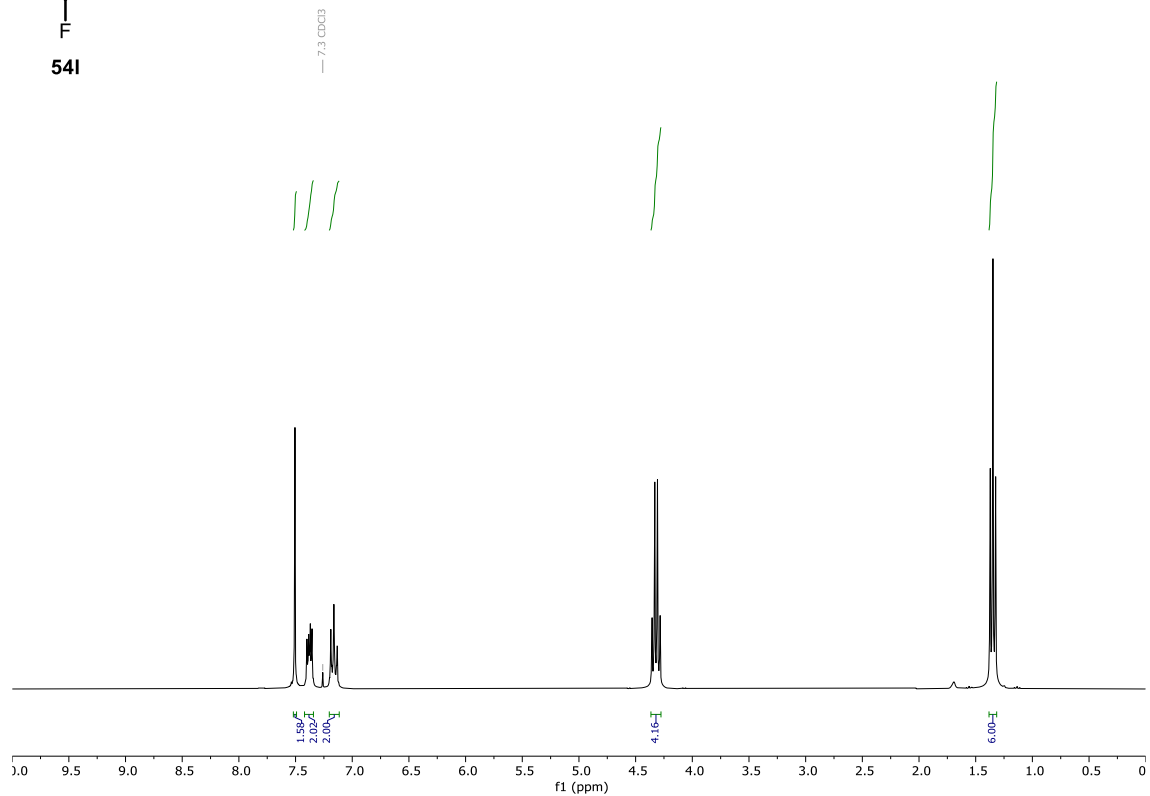


^{19}F -RMN (282 MHz) en CDCl_3

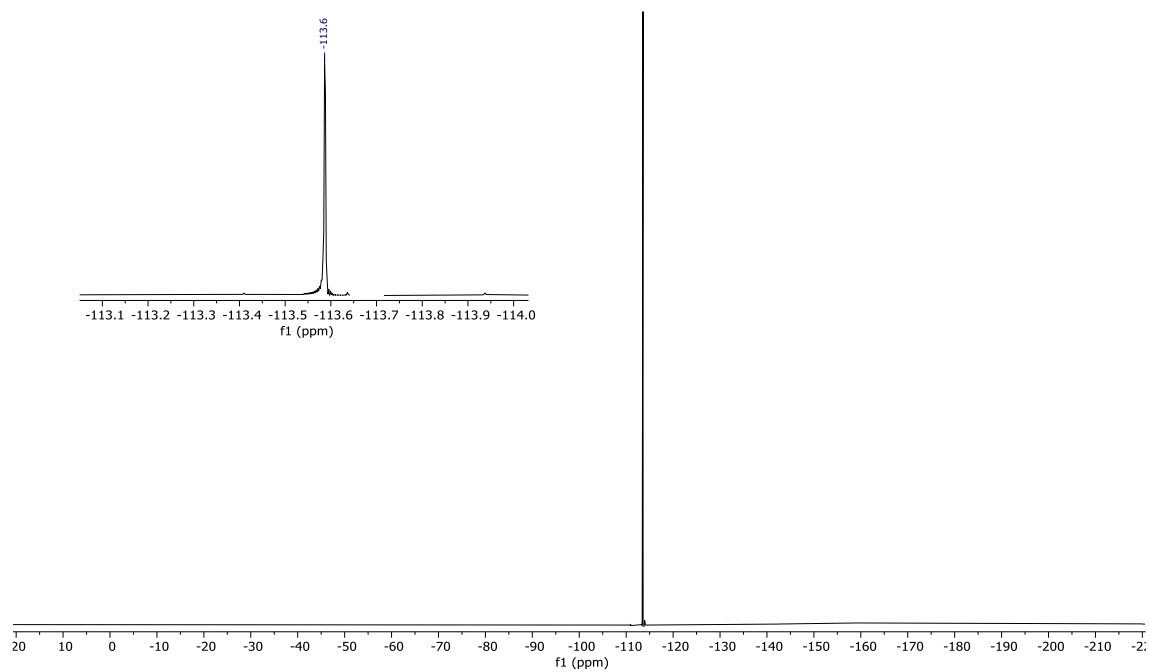


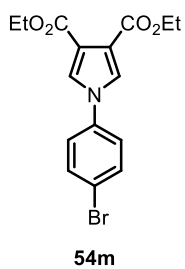


^1H -RMN (300 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (75 MHz) en CDCl_3

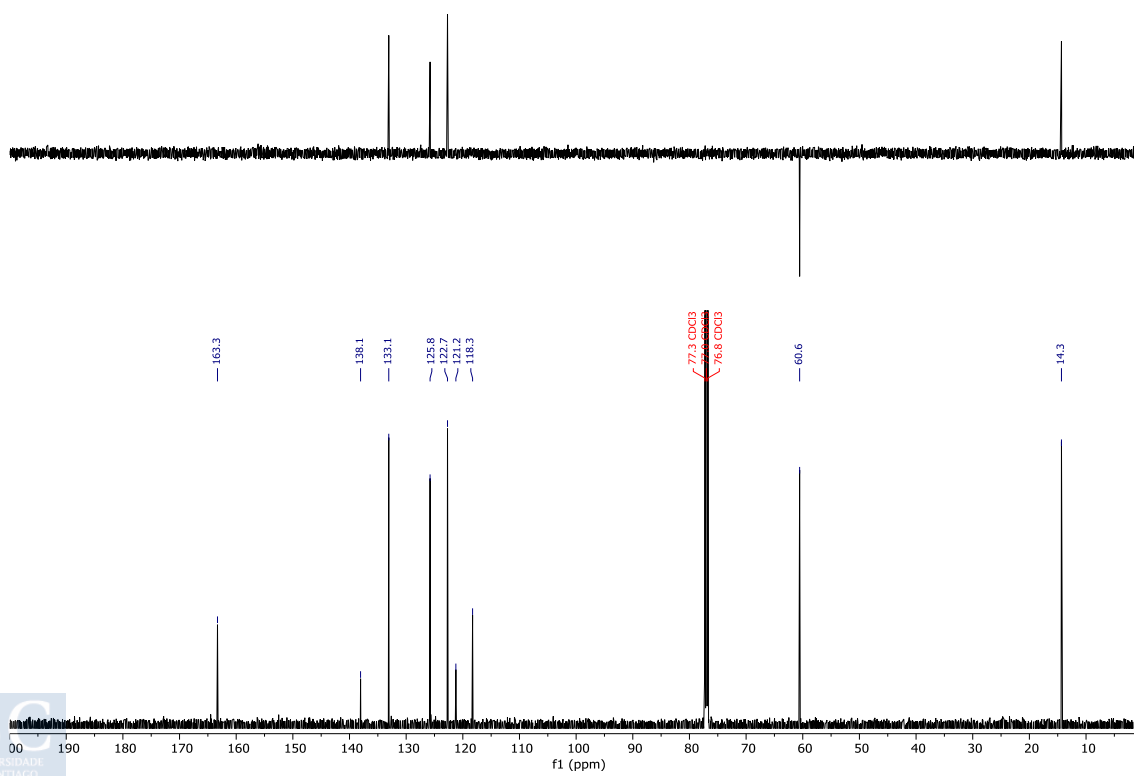
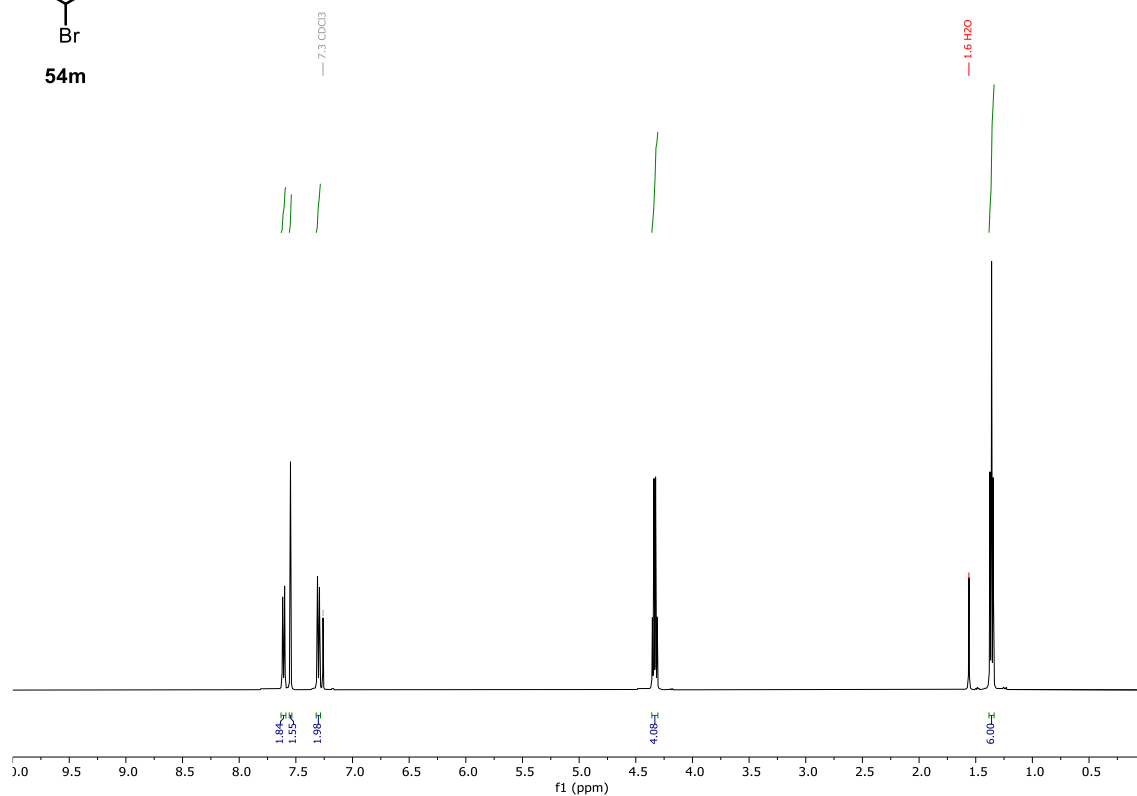


^{19}F -RMN (471 MHz) en CDCl_3

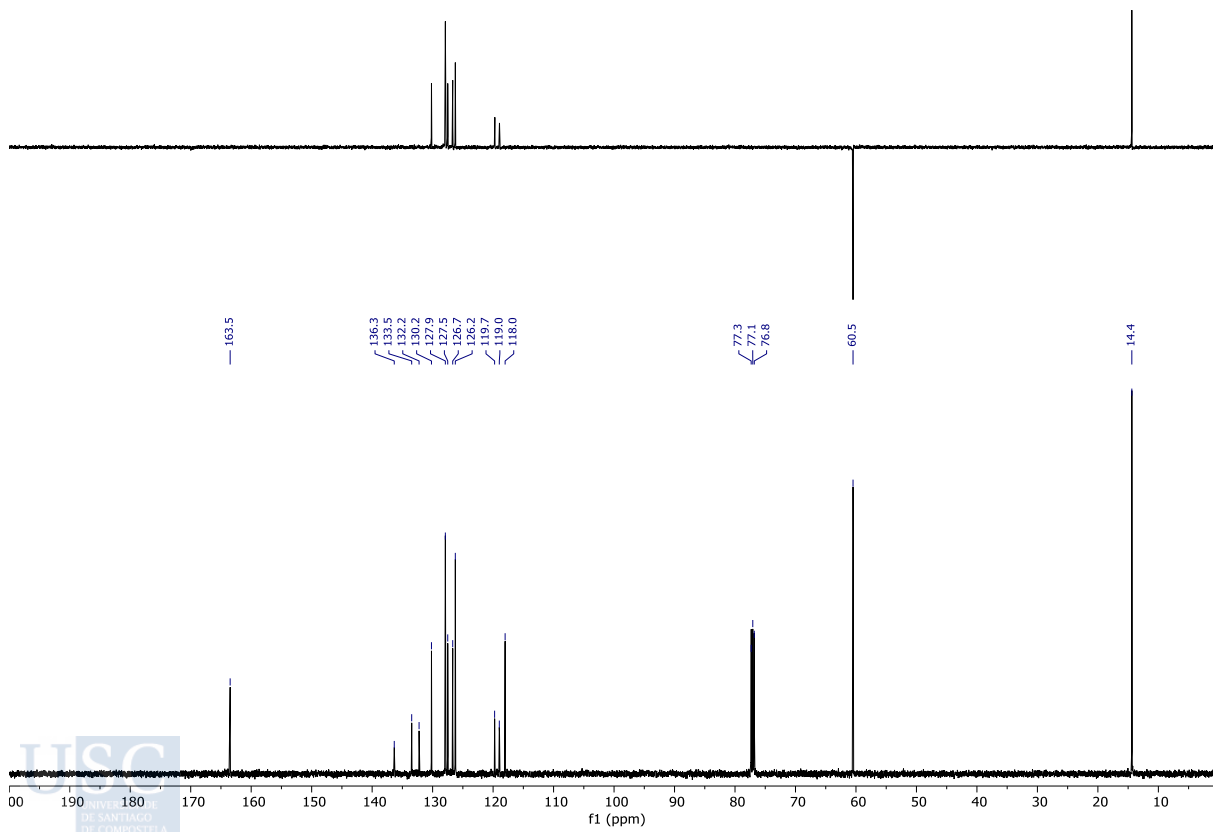
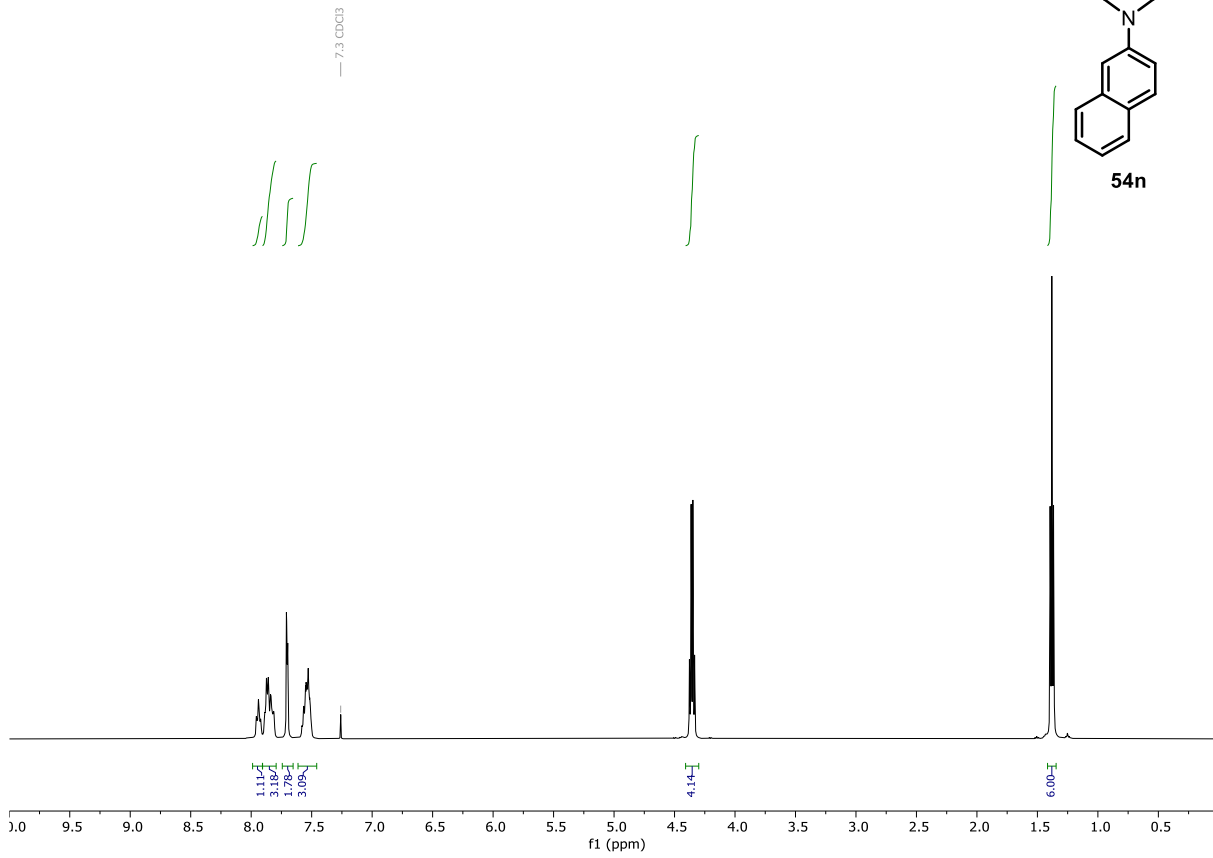
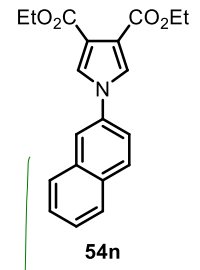


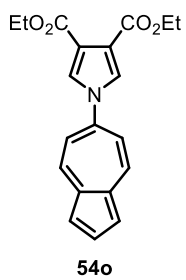


^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

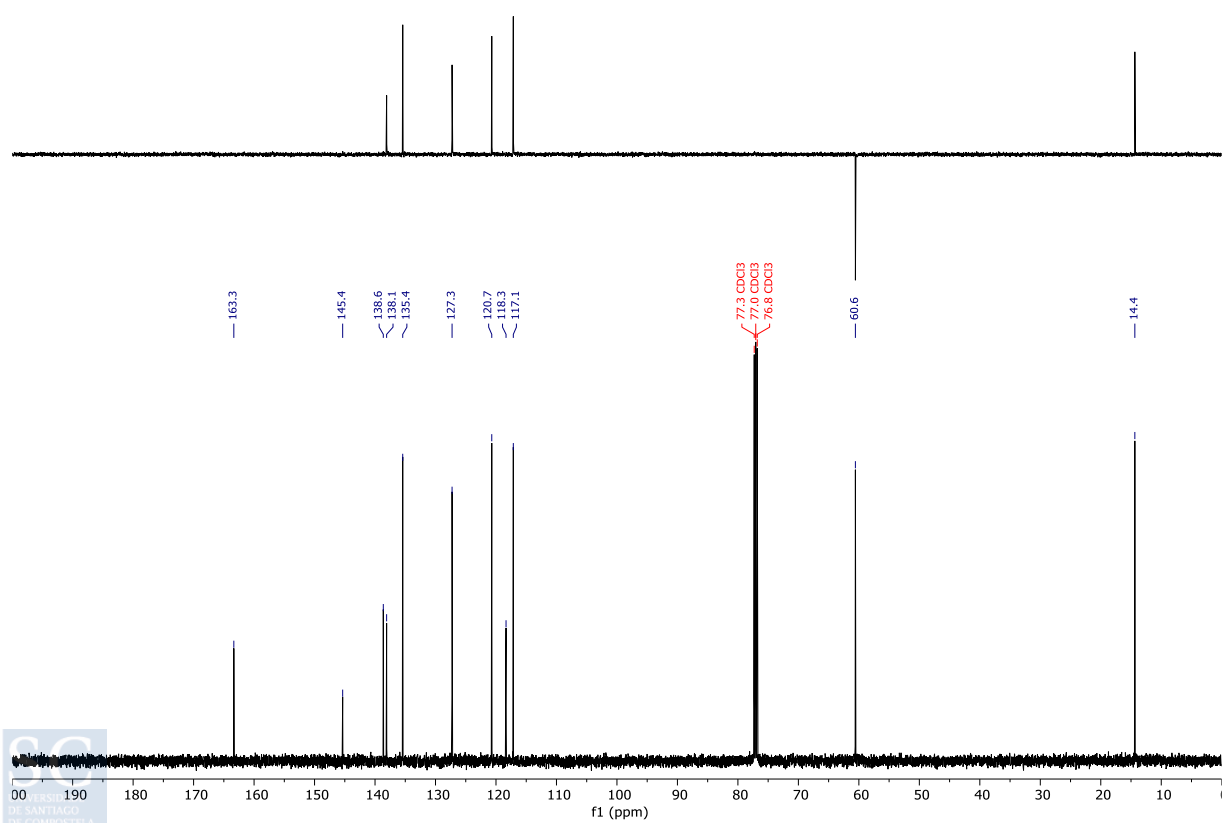
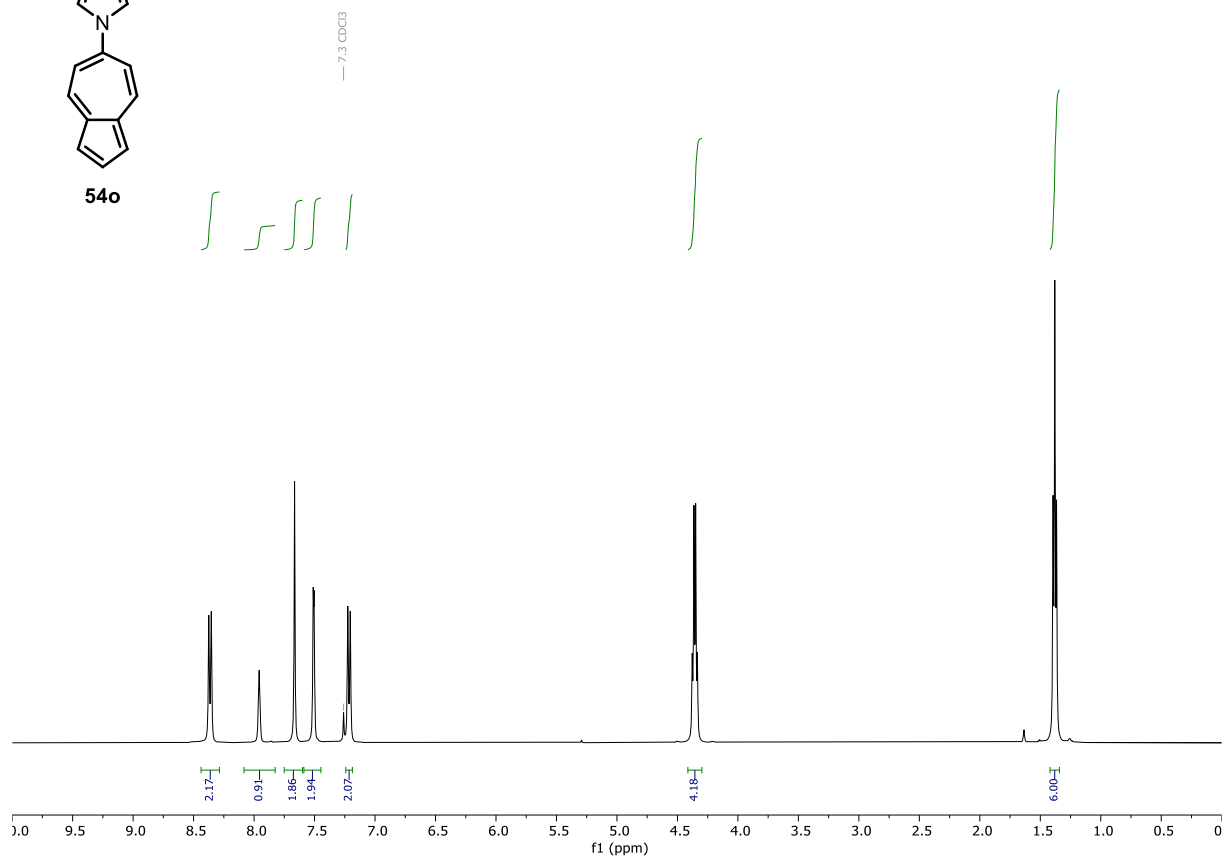


$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

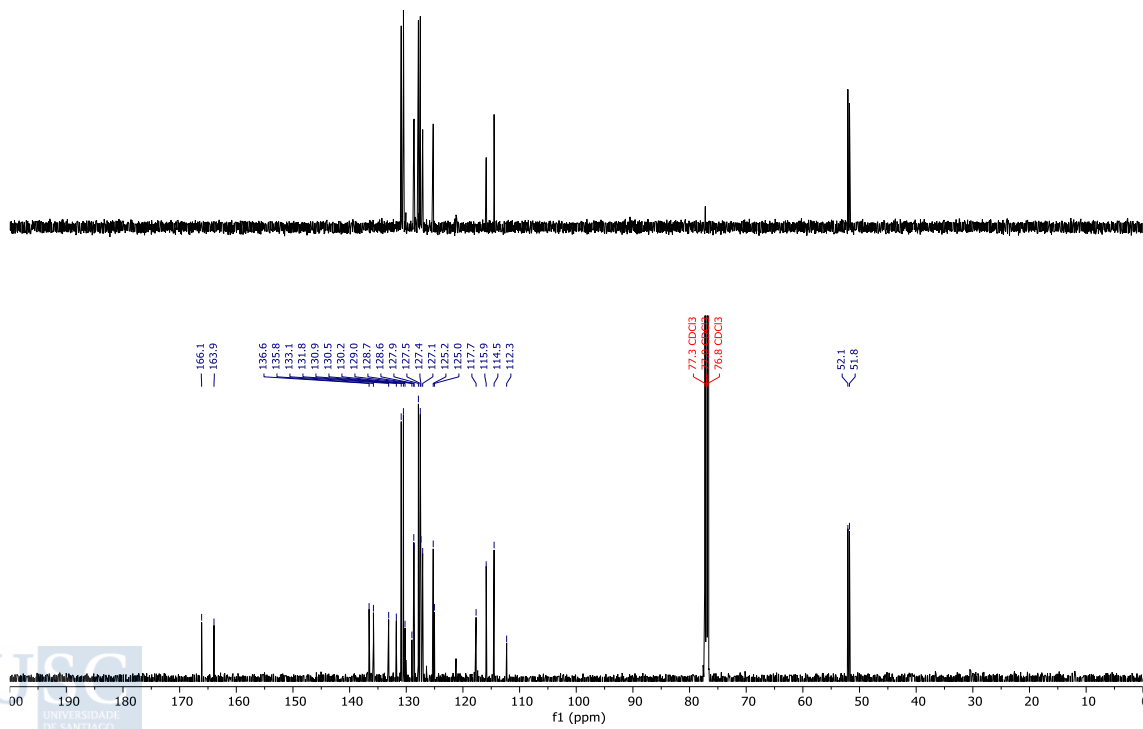
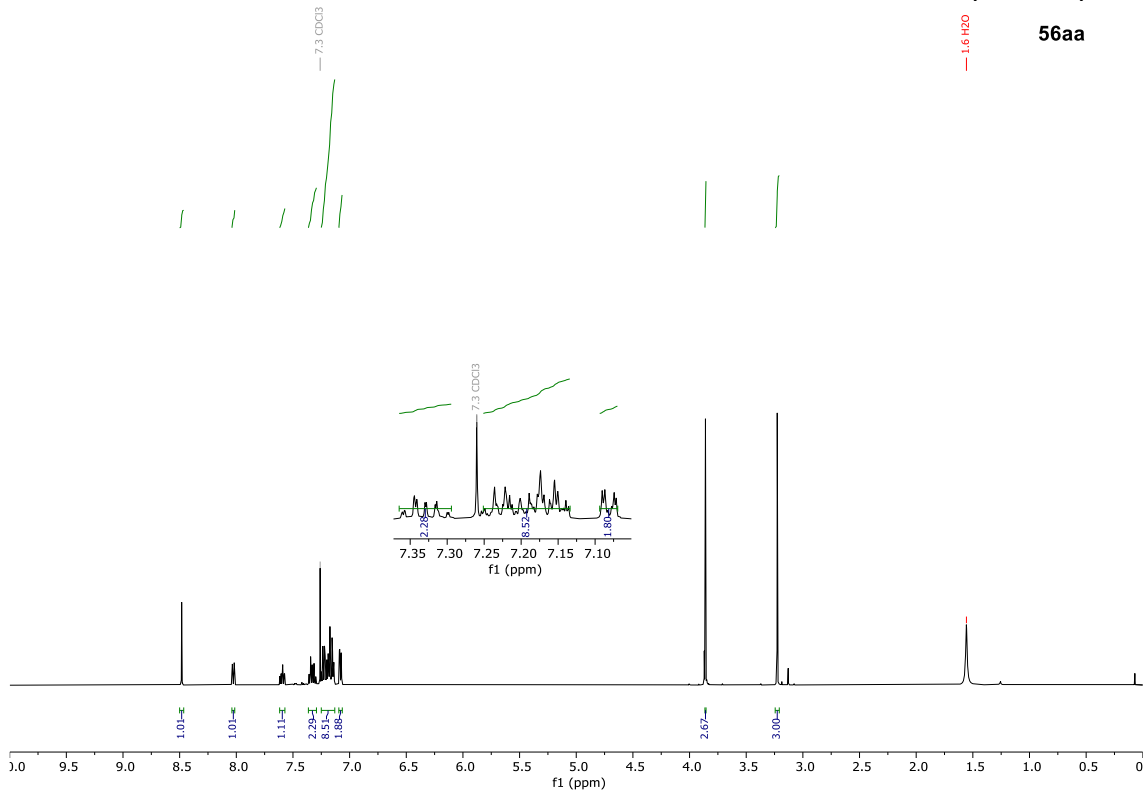
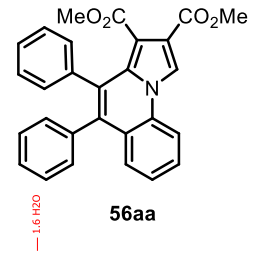


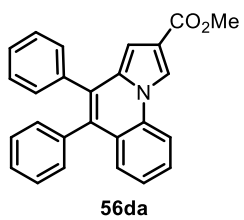


¹H-RMN (500 MHz), ¹³C-RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl₃

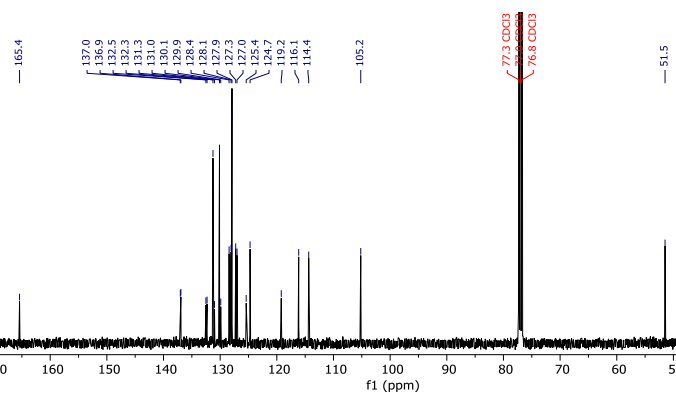
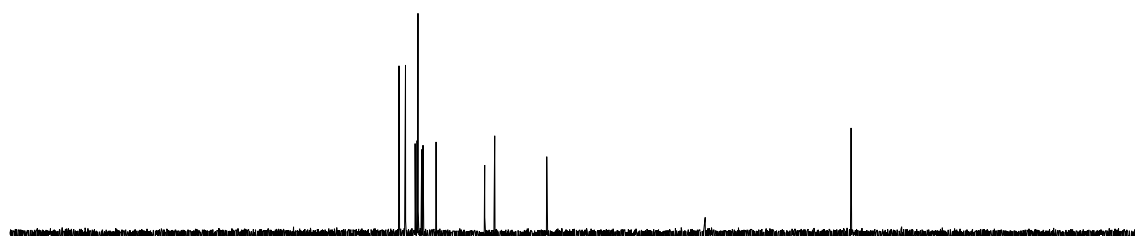
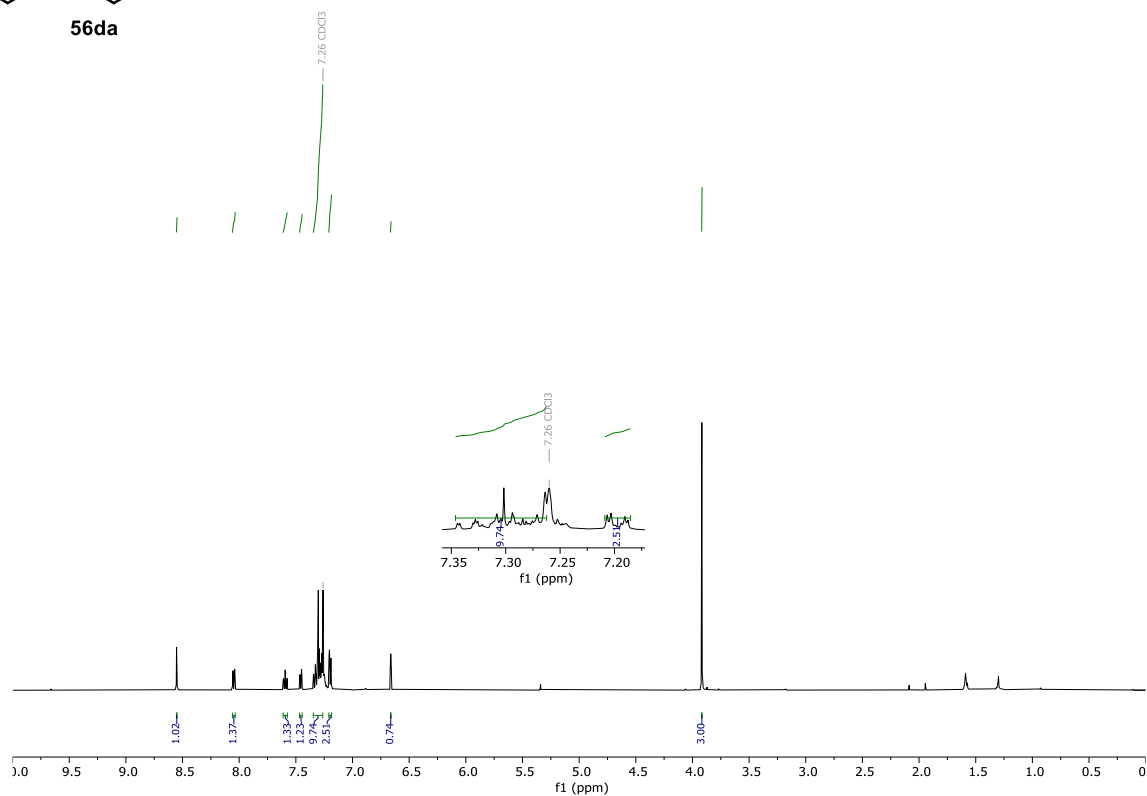


$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) in CDCl_3

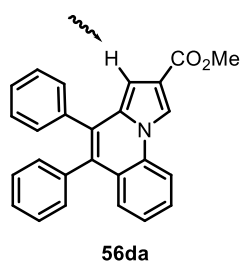
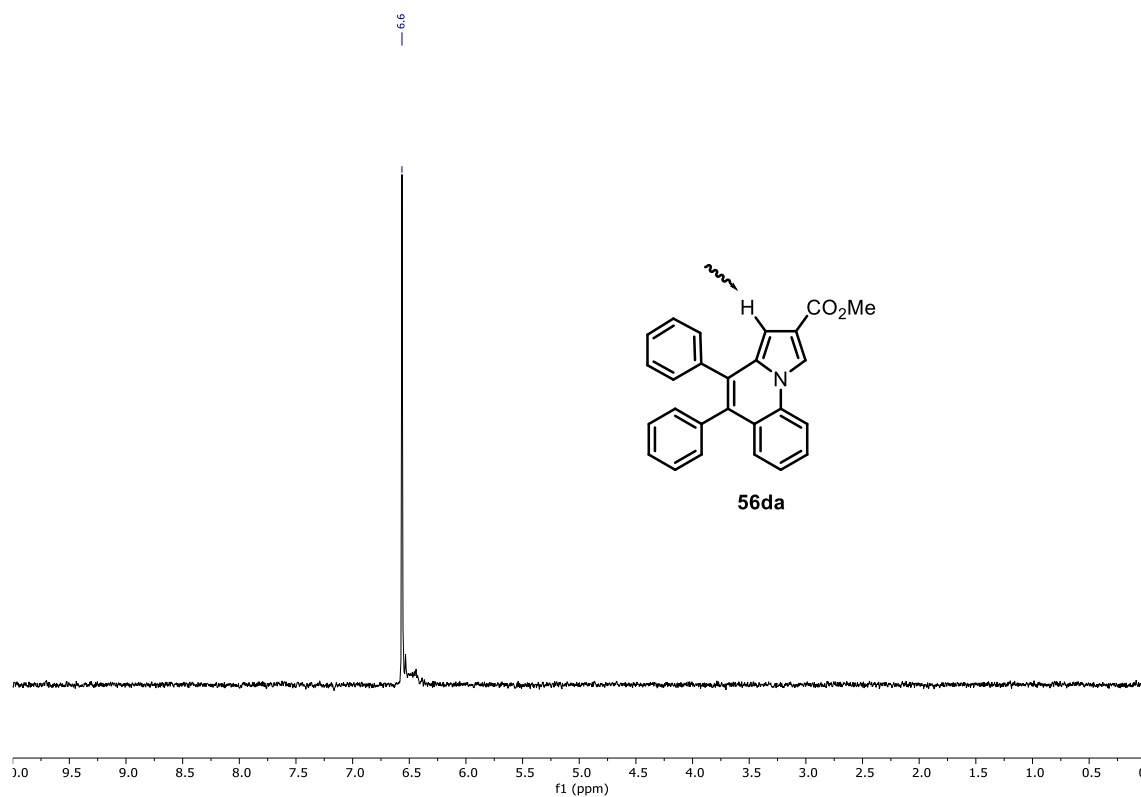
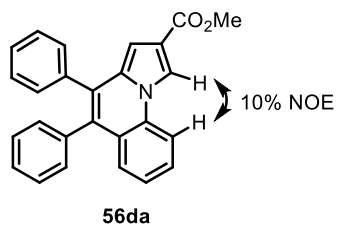
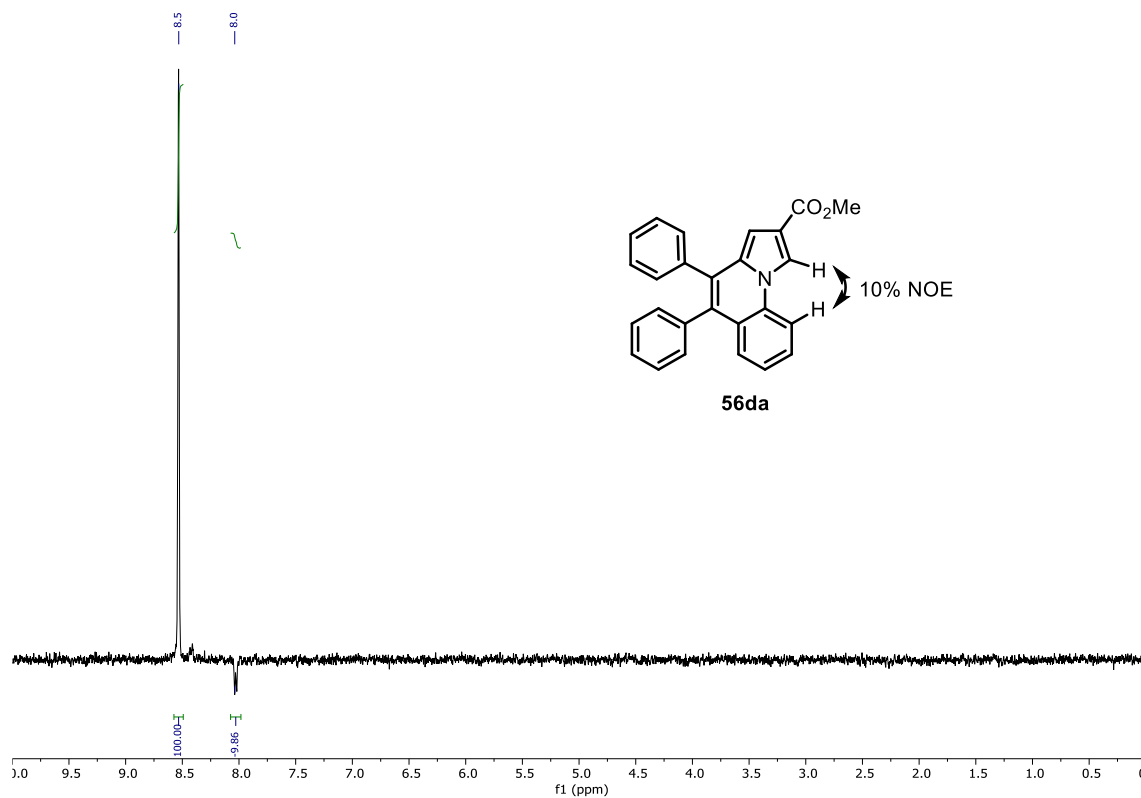


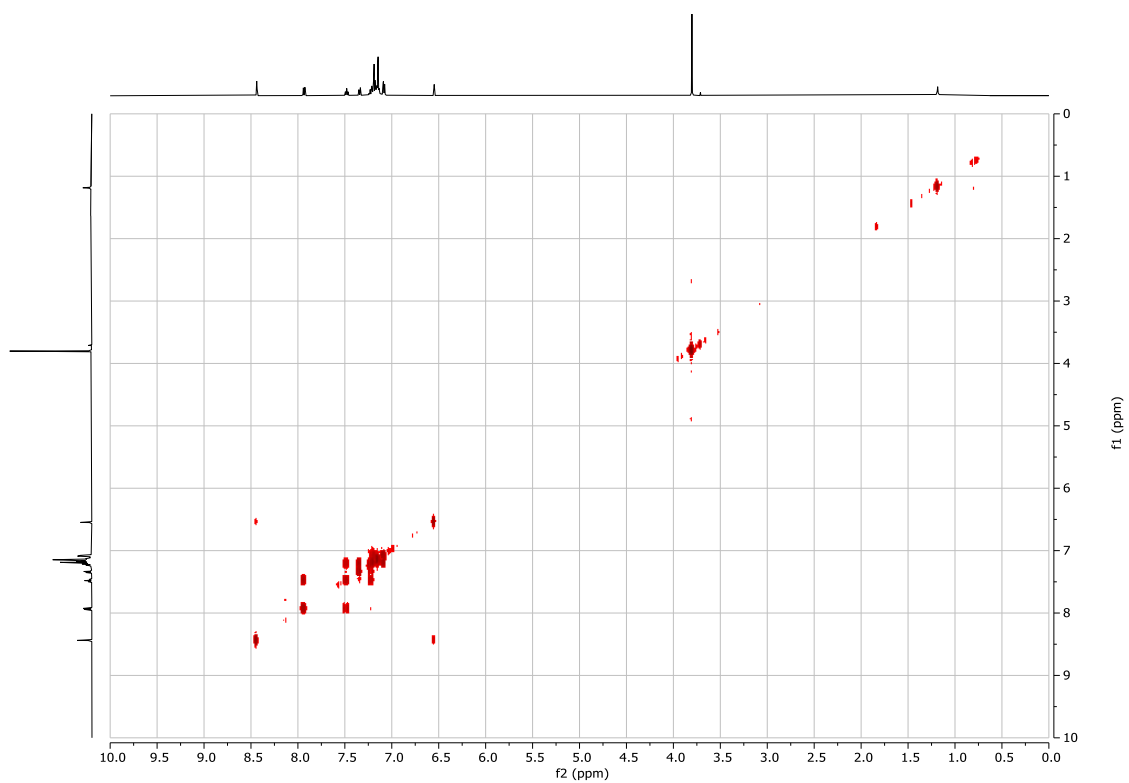
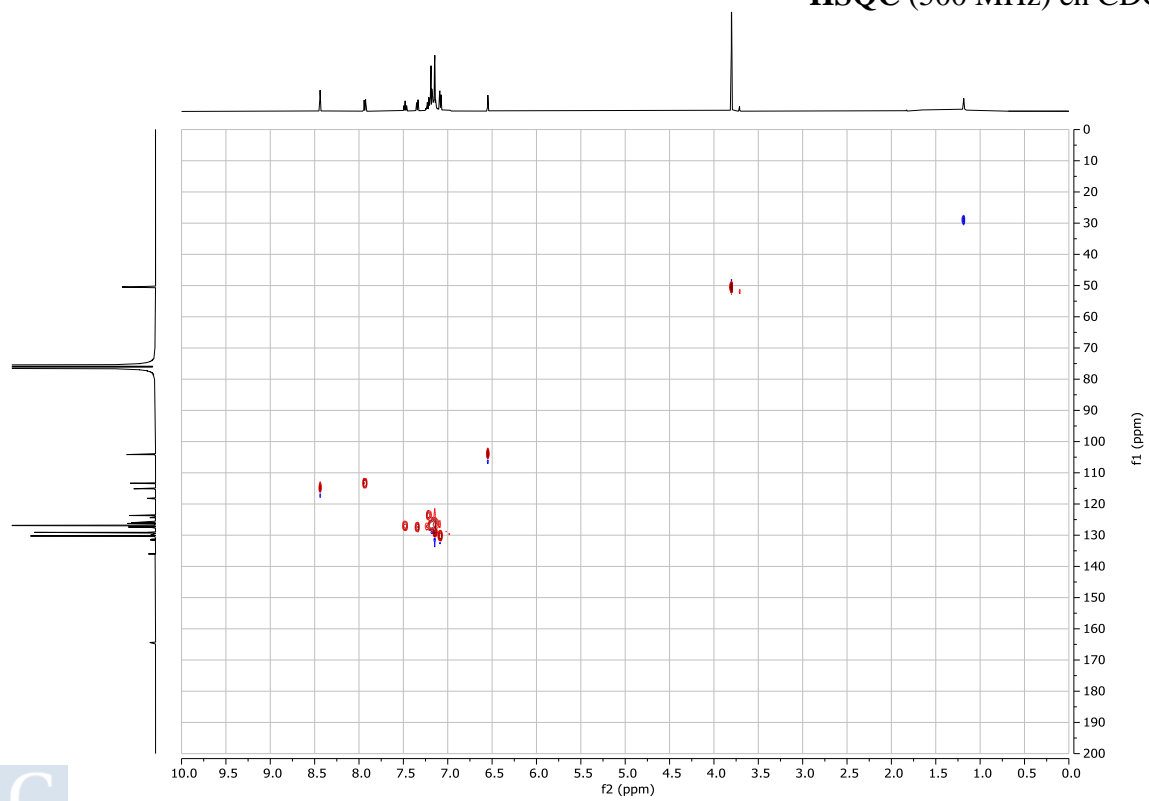


^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

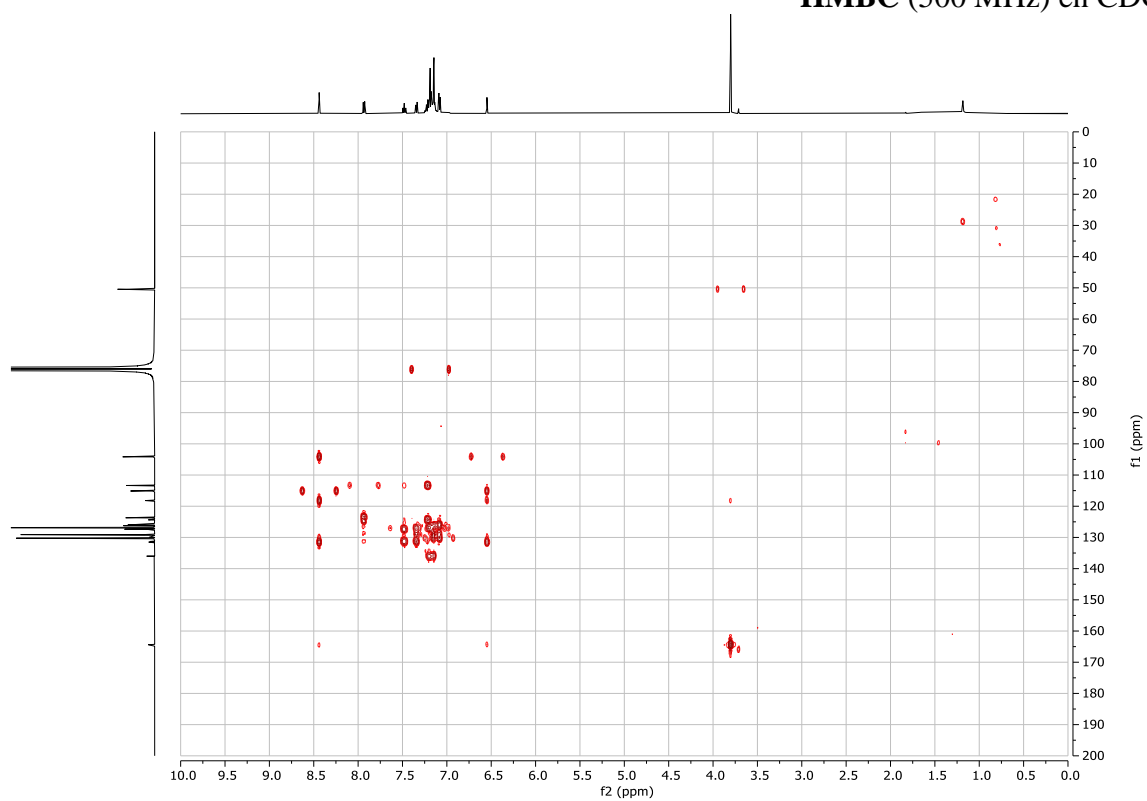


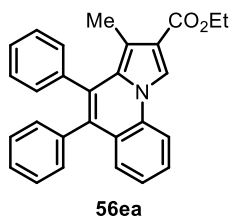
NOE (500 MHz) en CDCl₃



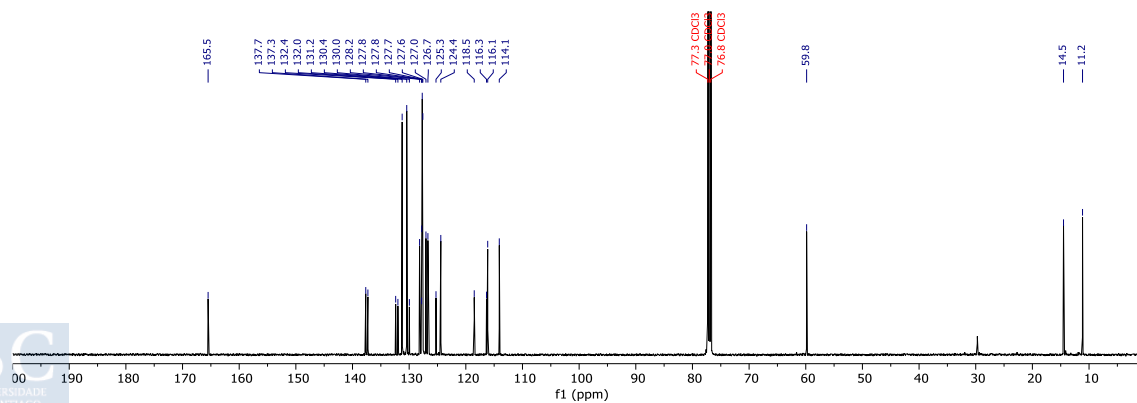
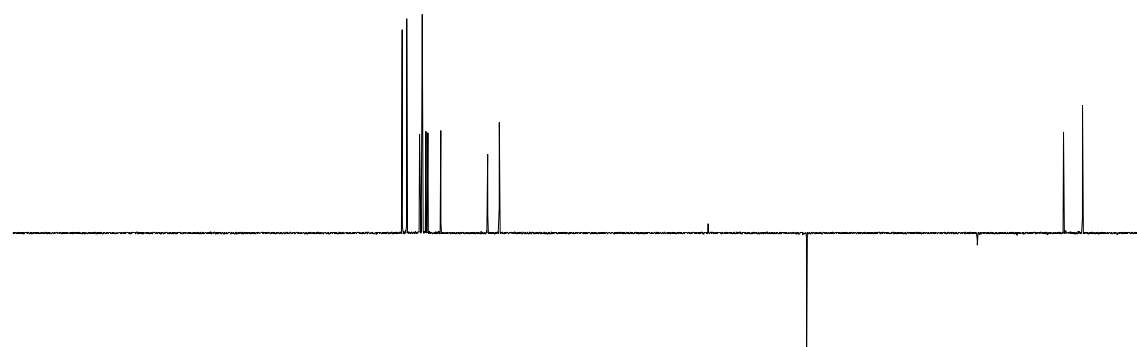
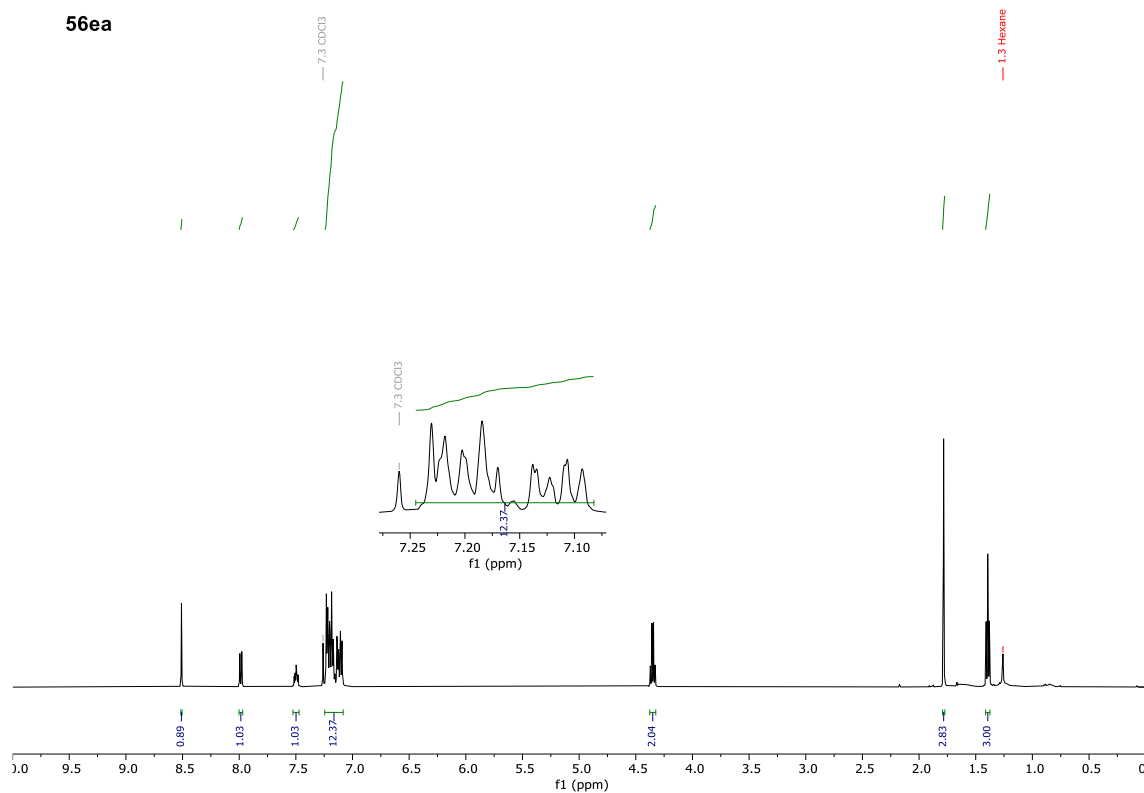
COSY (500 MHz) en CDCl_3 HSQC (500 MHz) en CDCl_3 

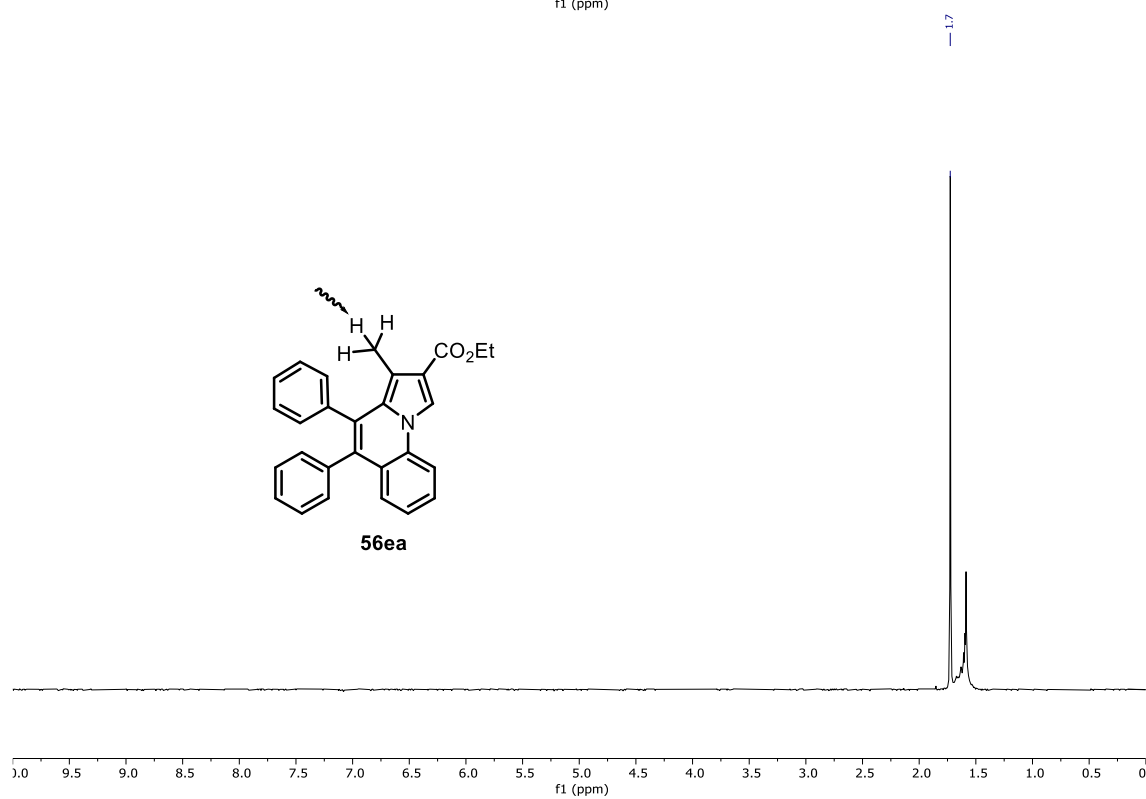
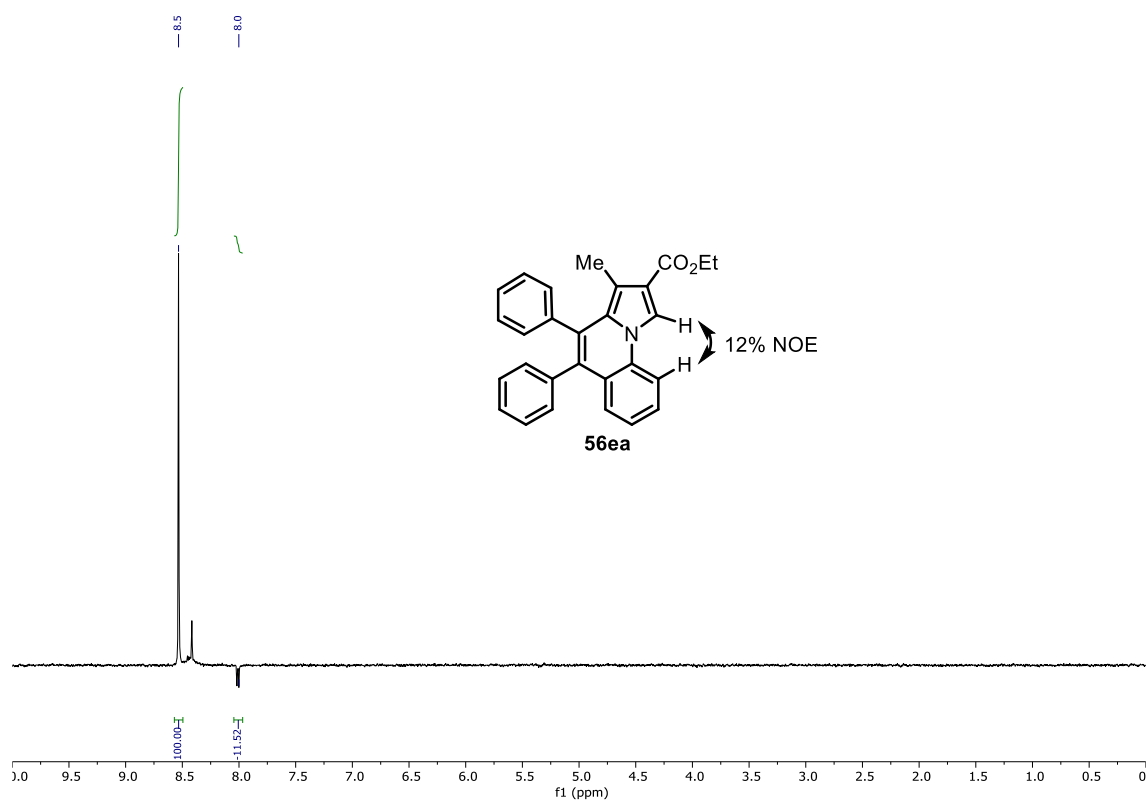
HMBC (500 MHz) en CDCl₃

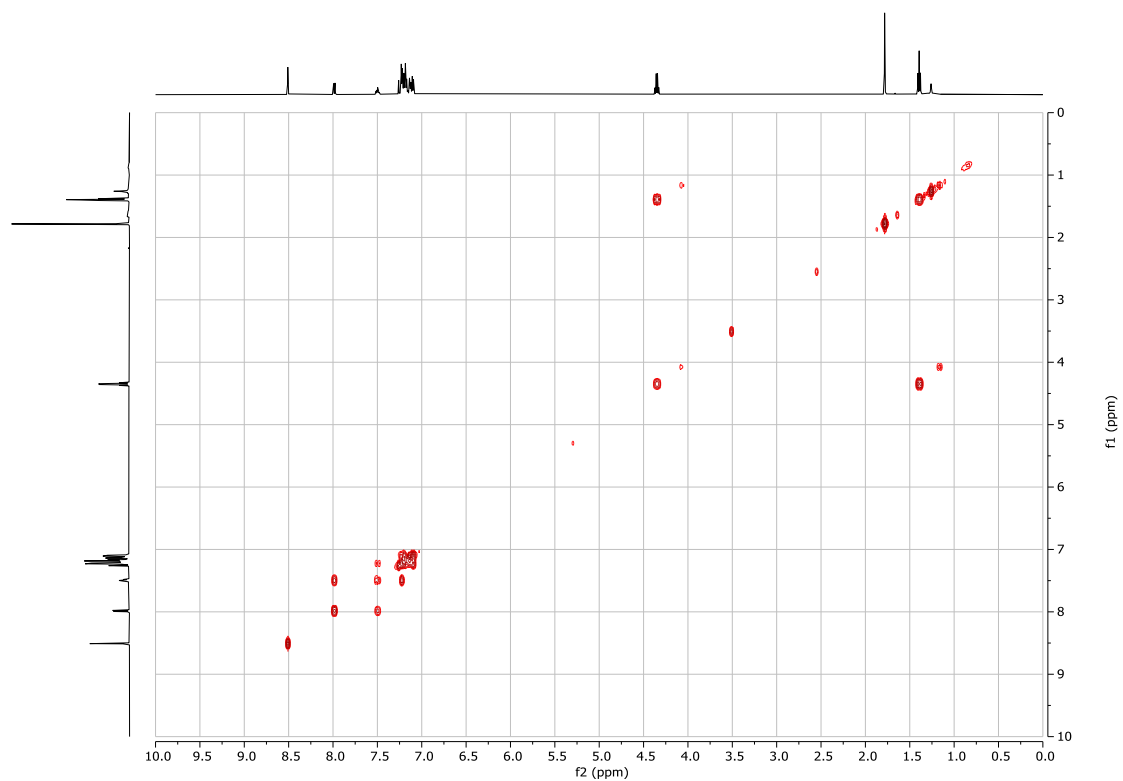
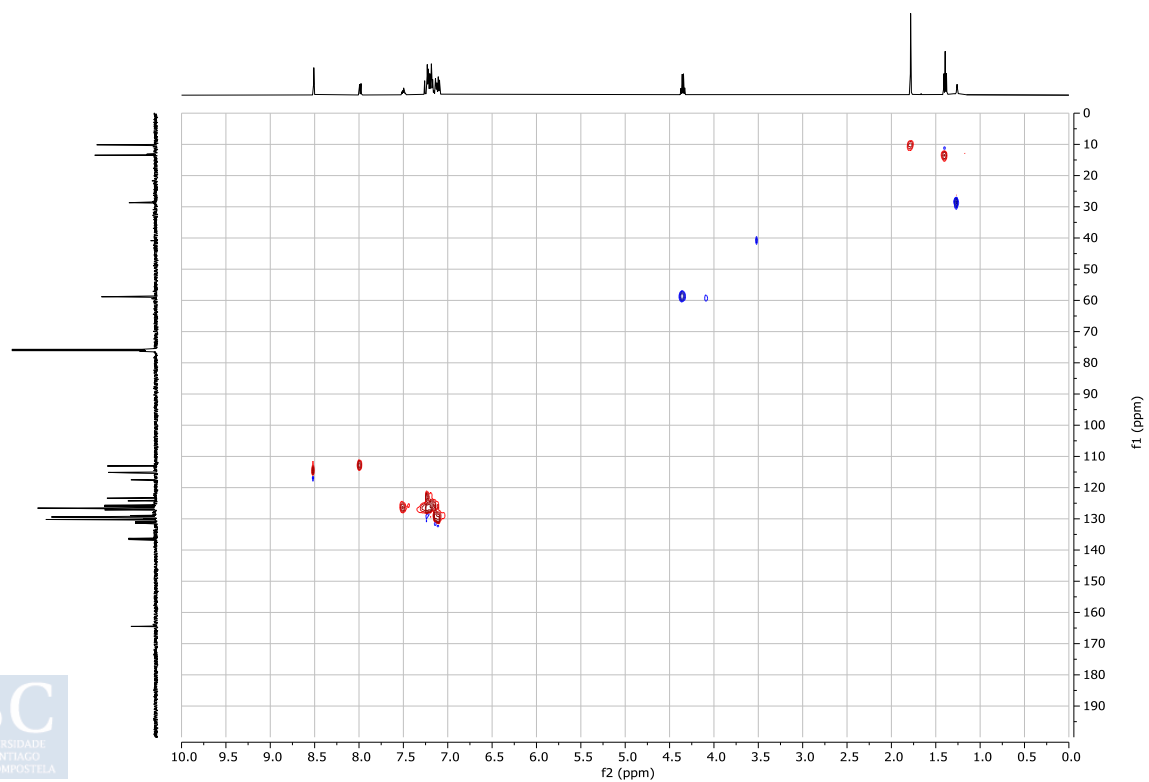


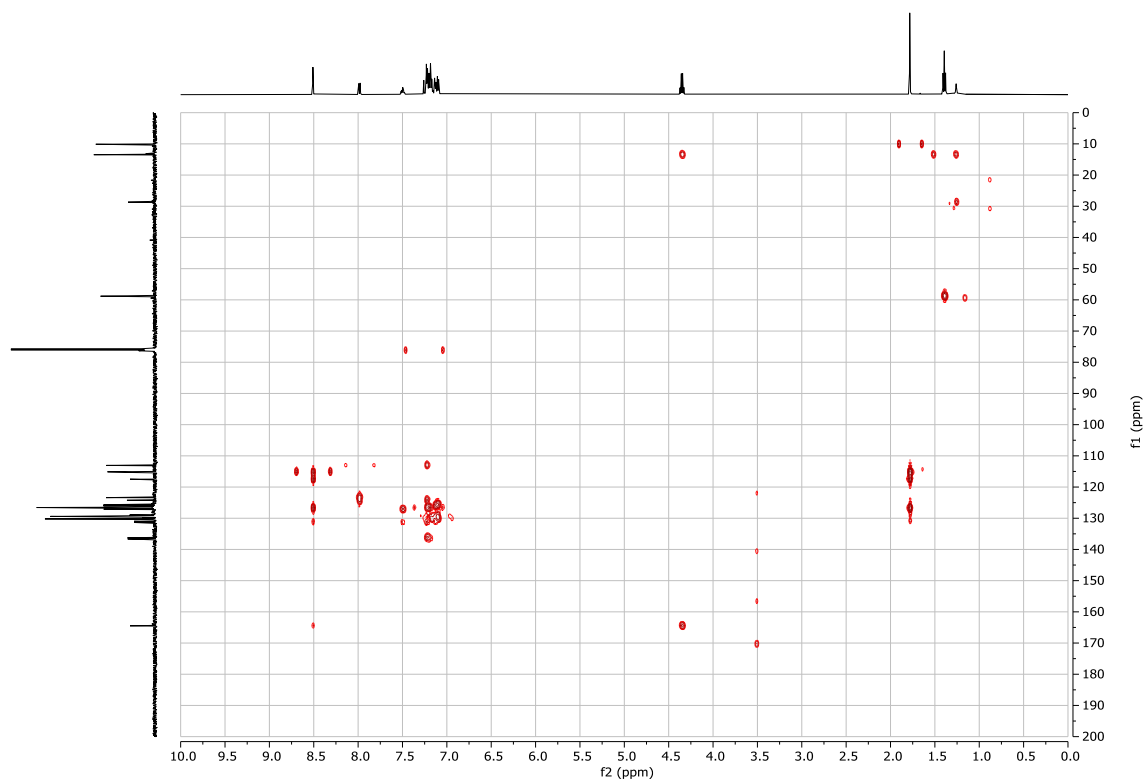


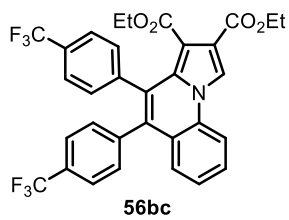
$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) in CDCl_3



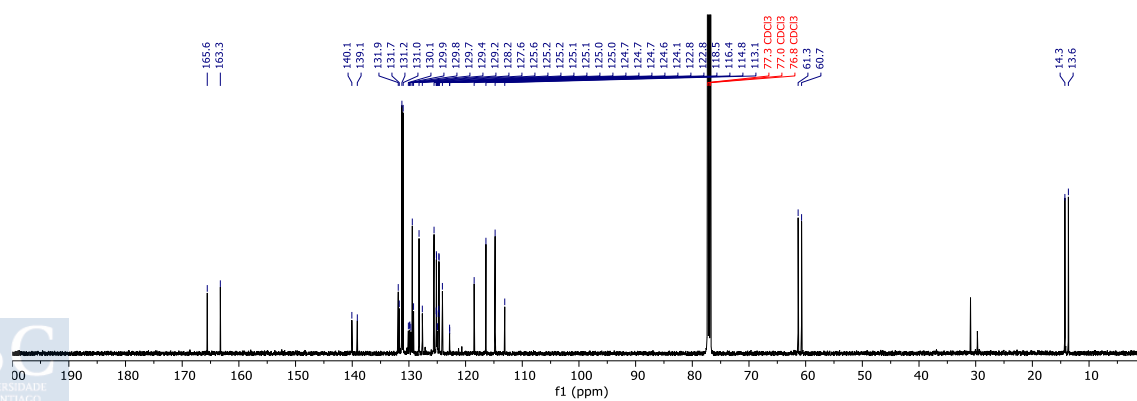
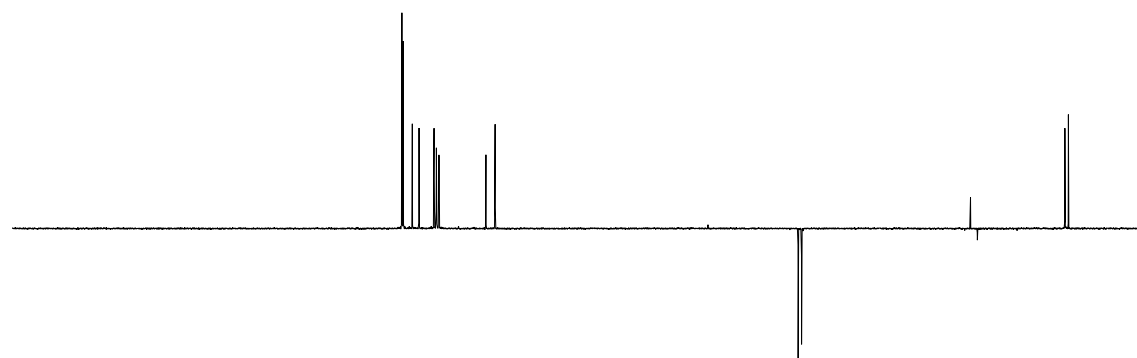
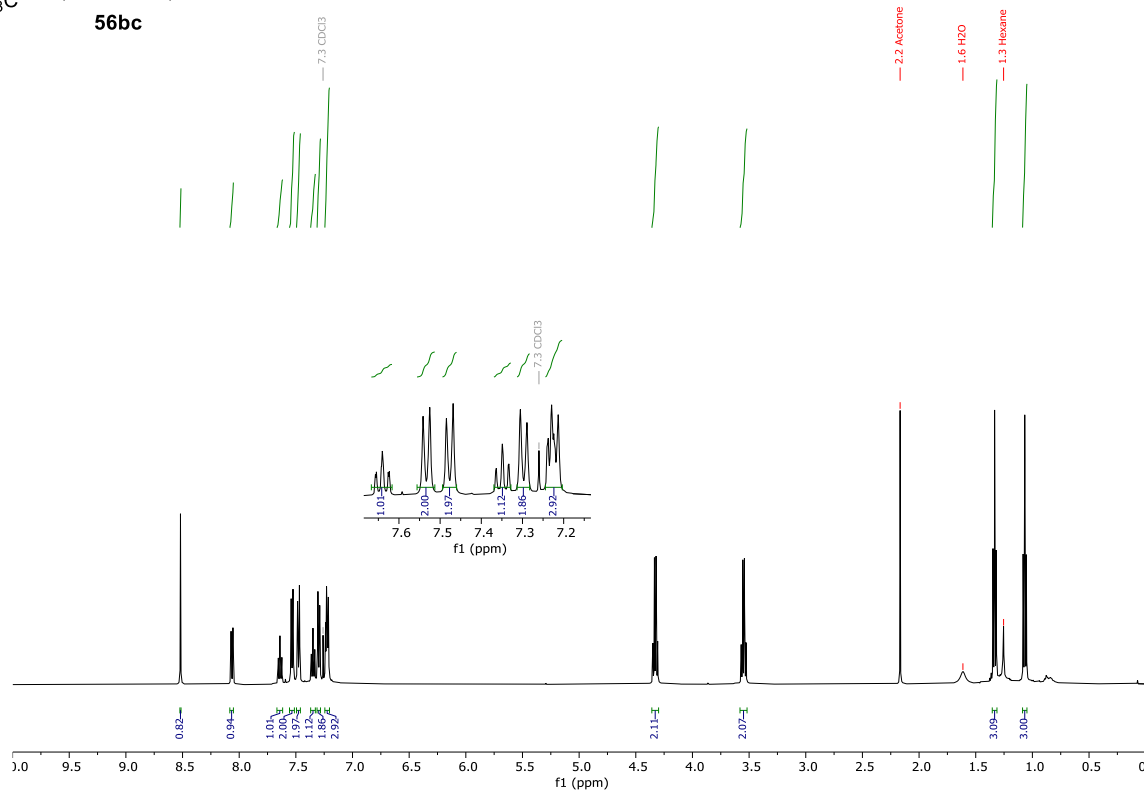
NOE (500 MHz) en CDCl₃

COSY (500 MHz) en CDCl_3 HSQC (500 MHz) en CDCl_3 

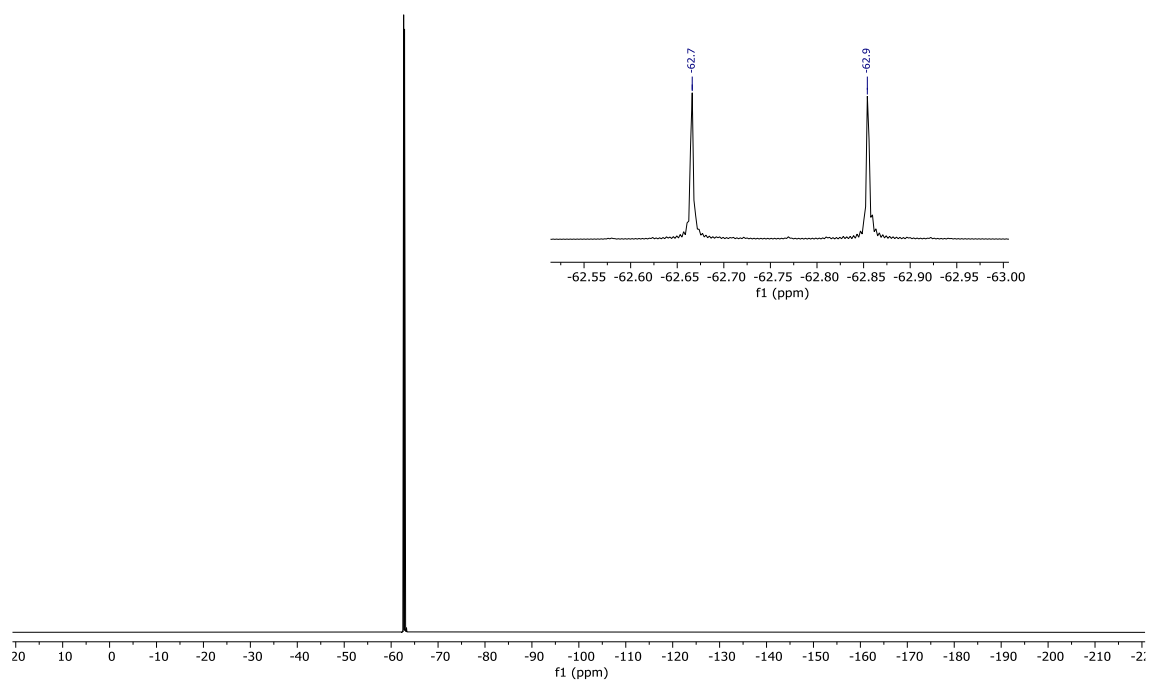
HMBC (500 MHz) en CDCl_3 

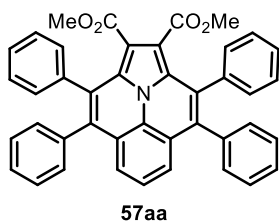


$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

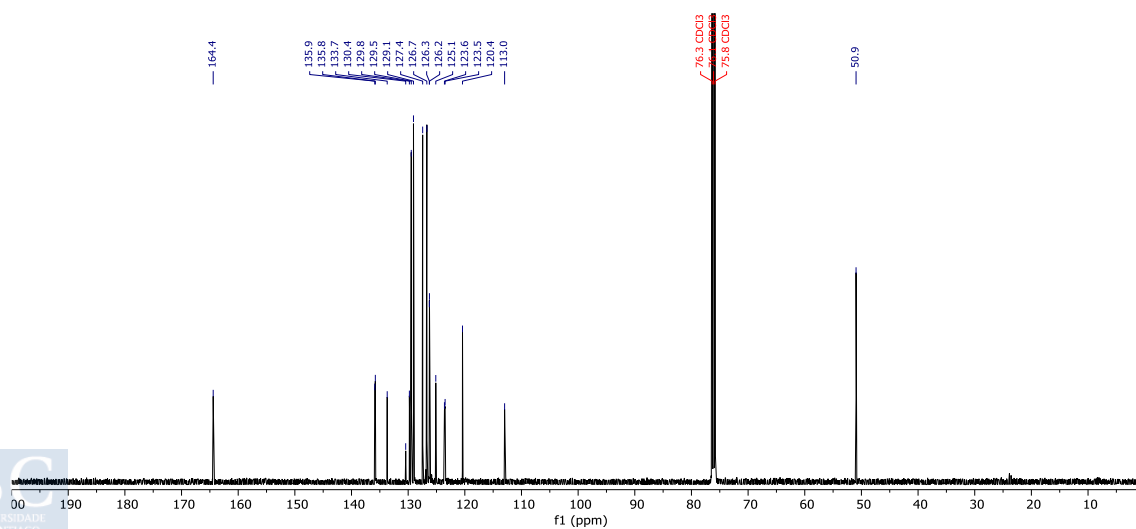
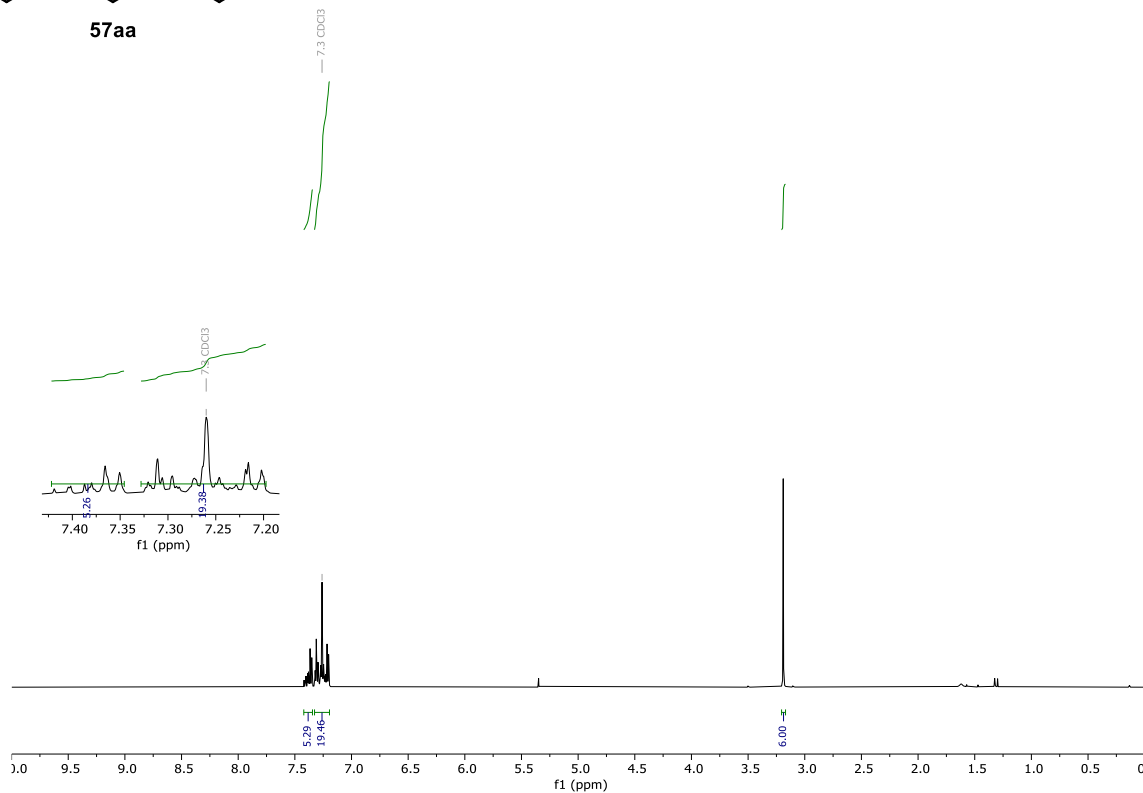


^{19}F -RMN (471 MHz) en CDCl_3

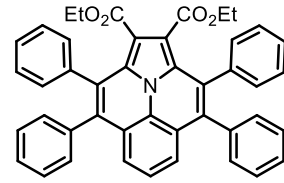




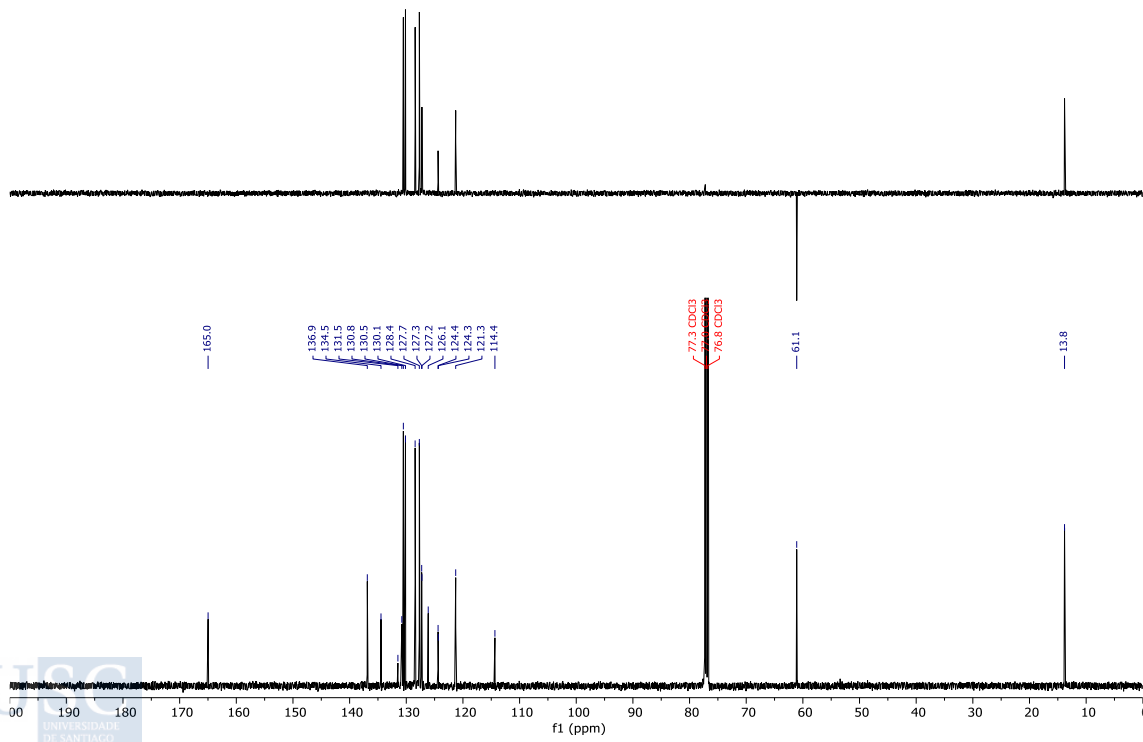
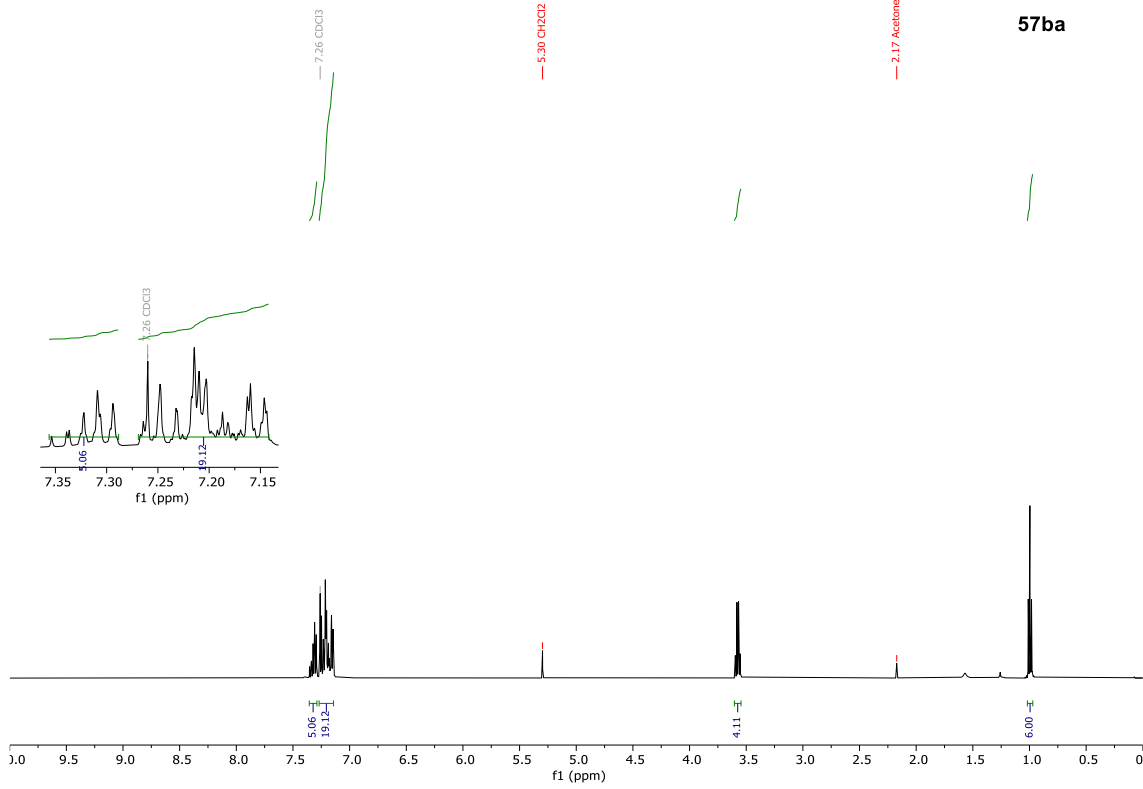
^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

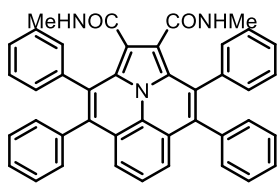


^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl_3



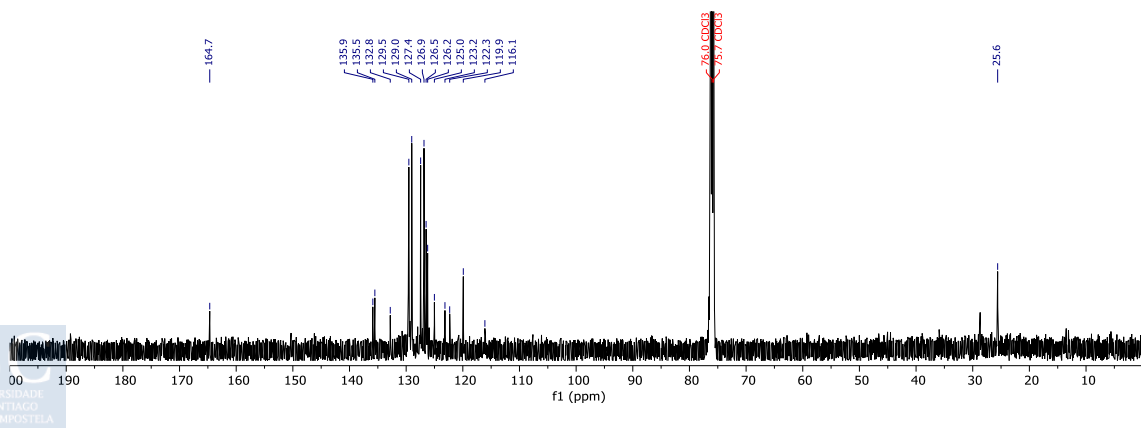
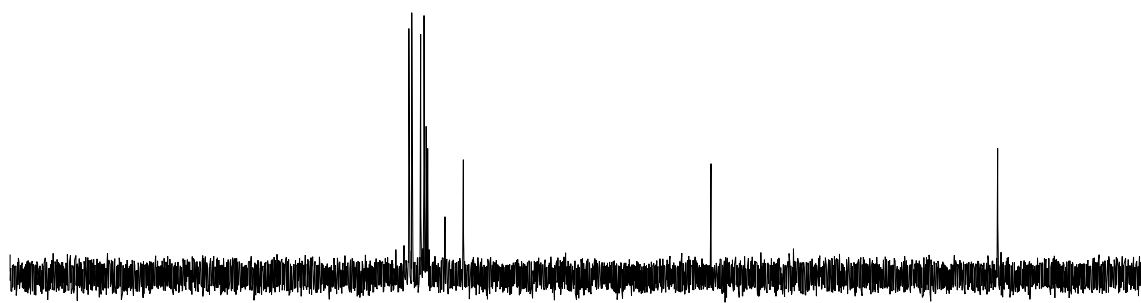
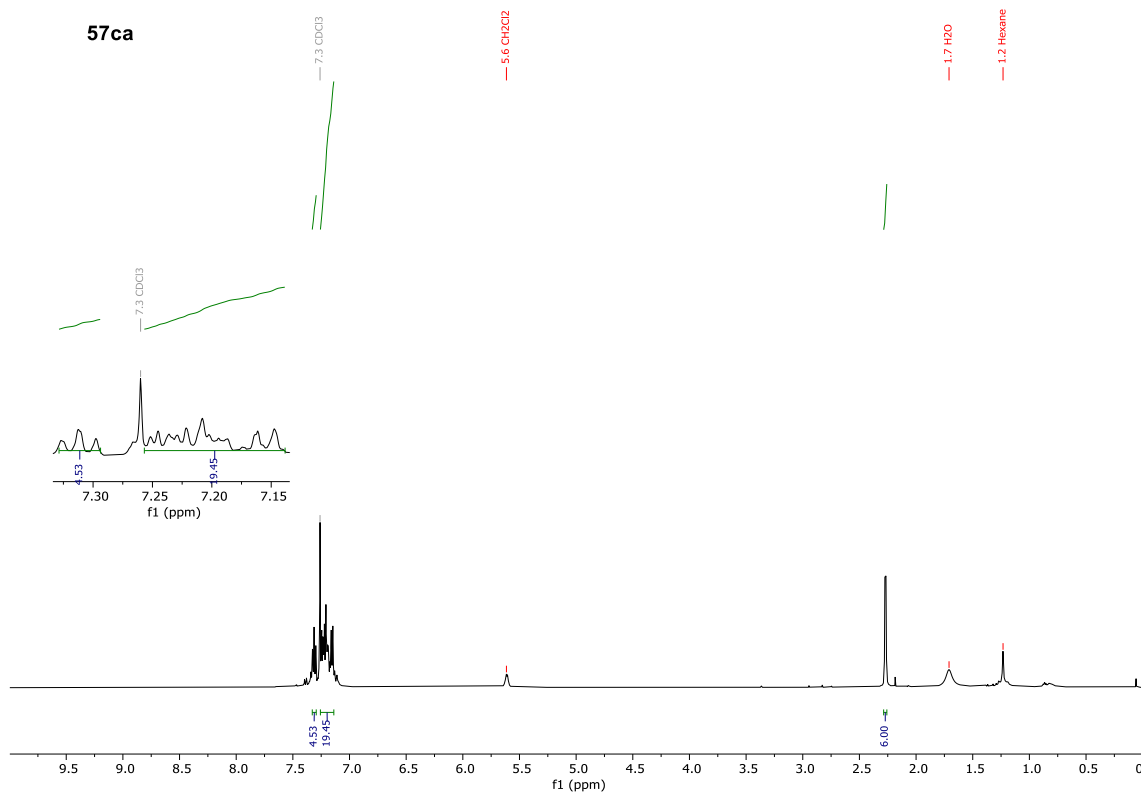
57ba



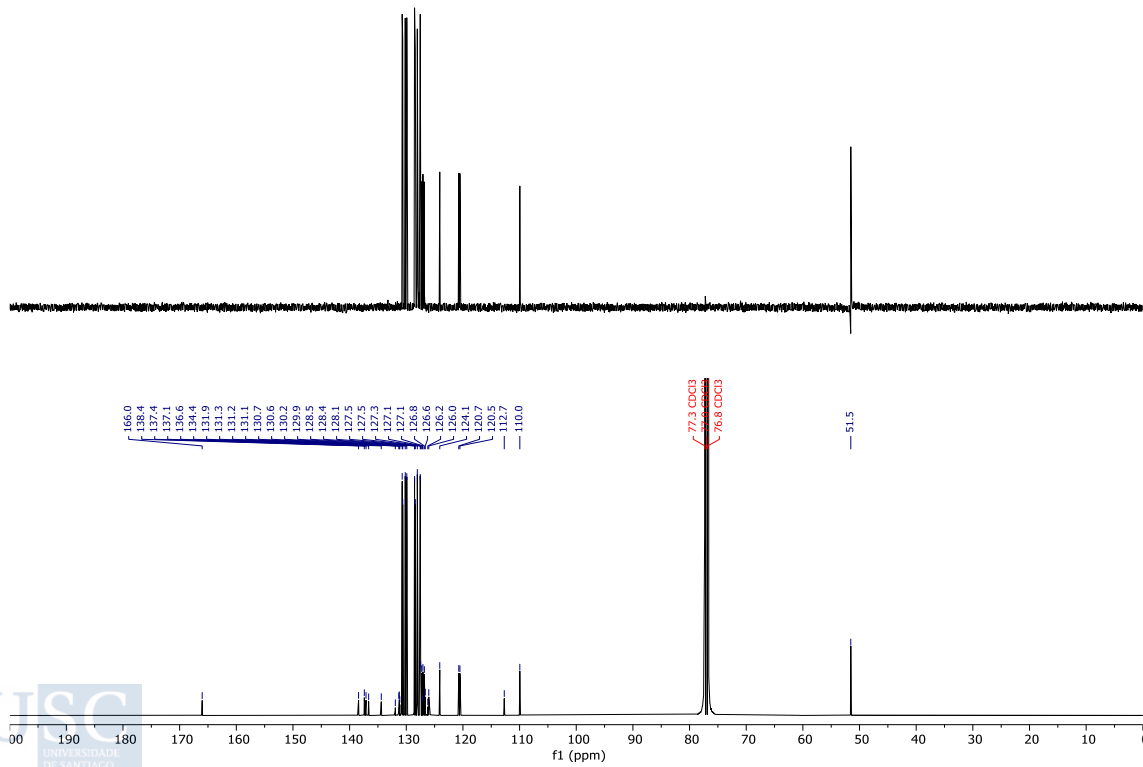
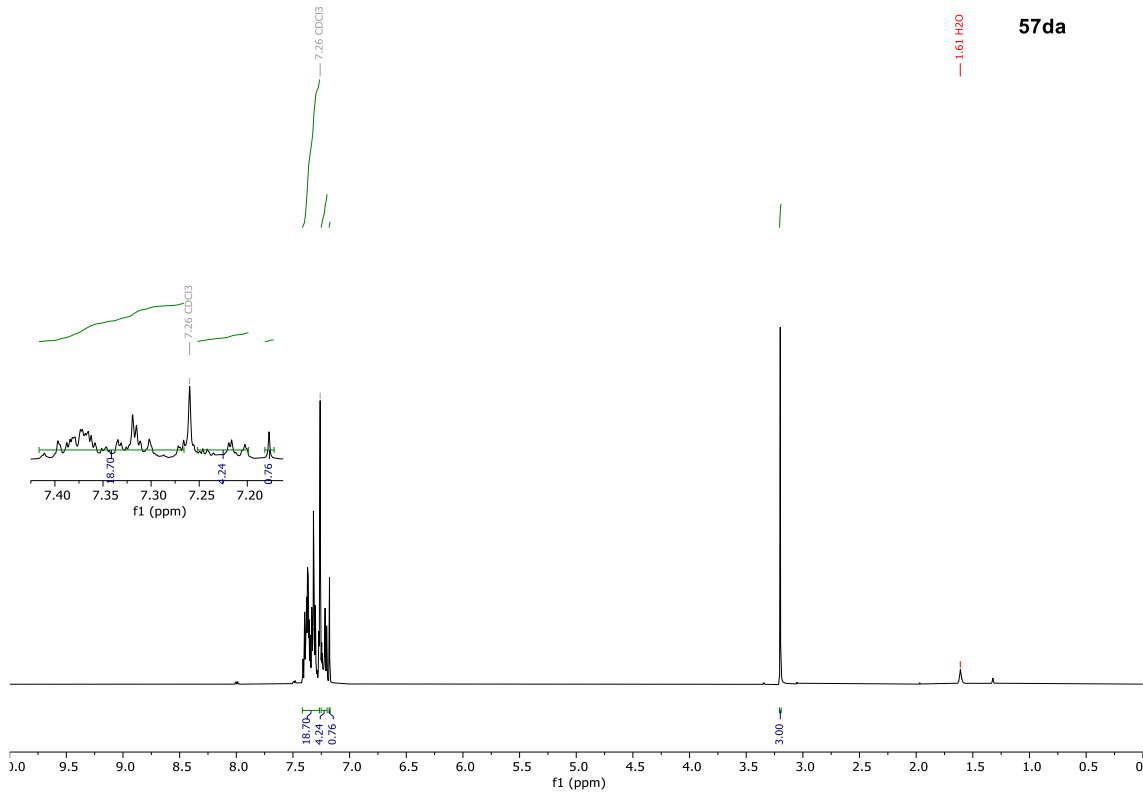
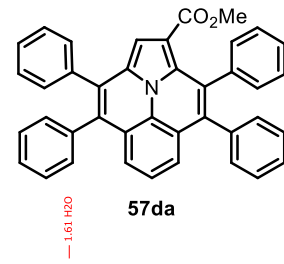


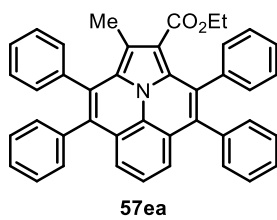
57ca

^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

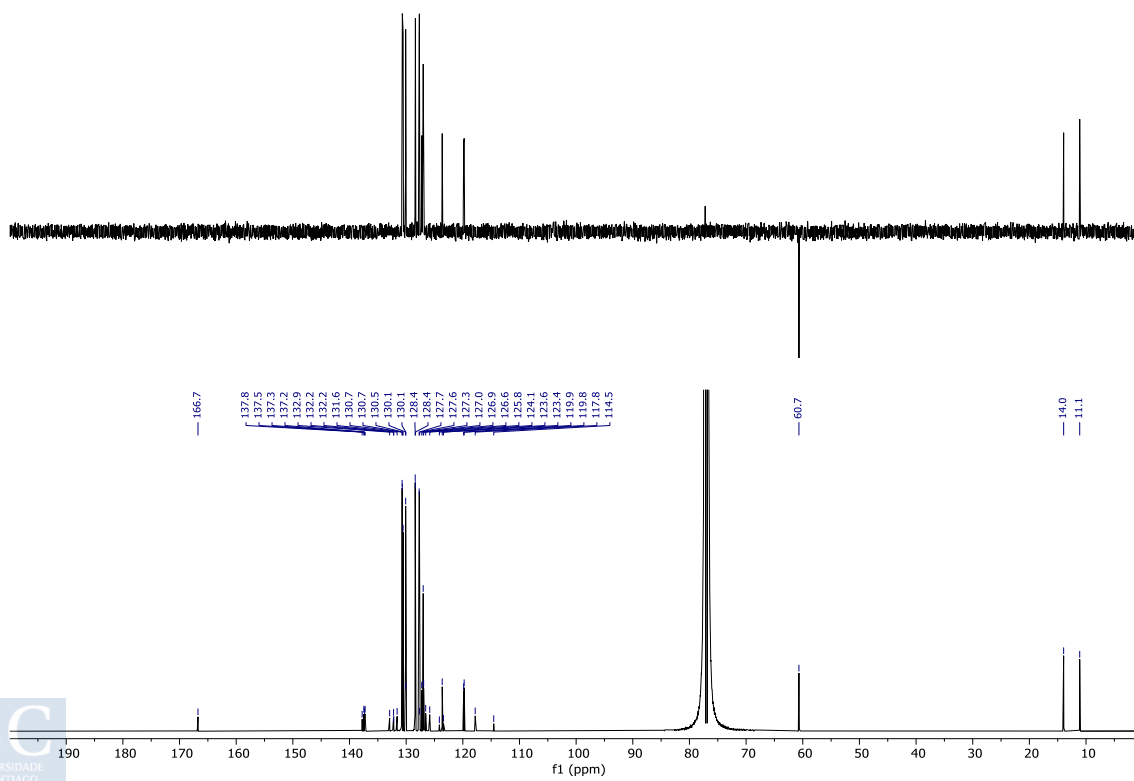
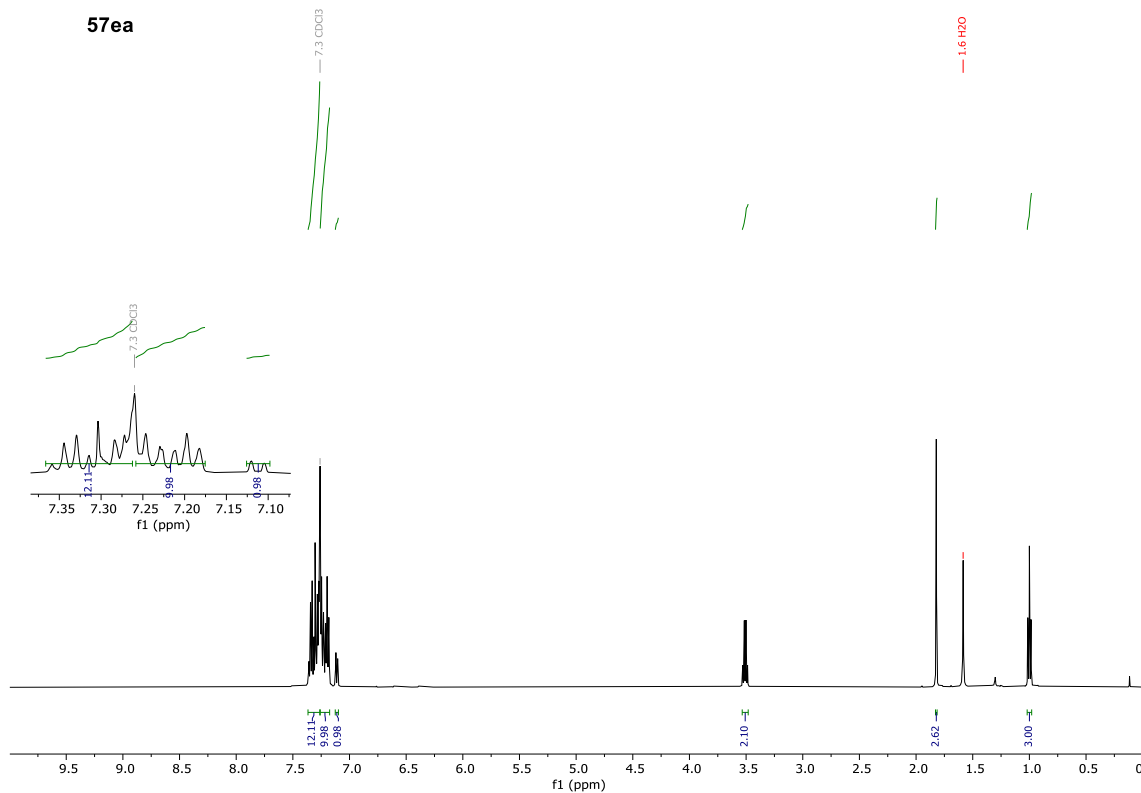


^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

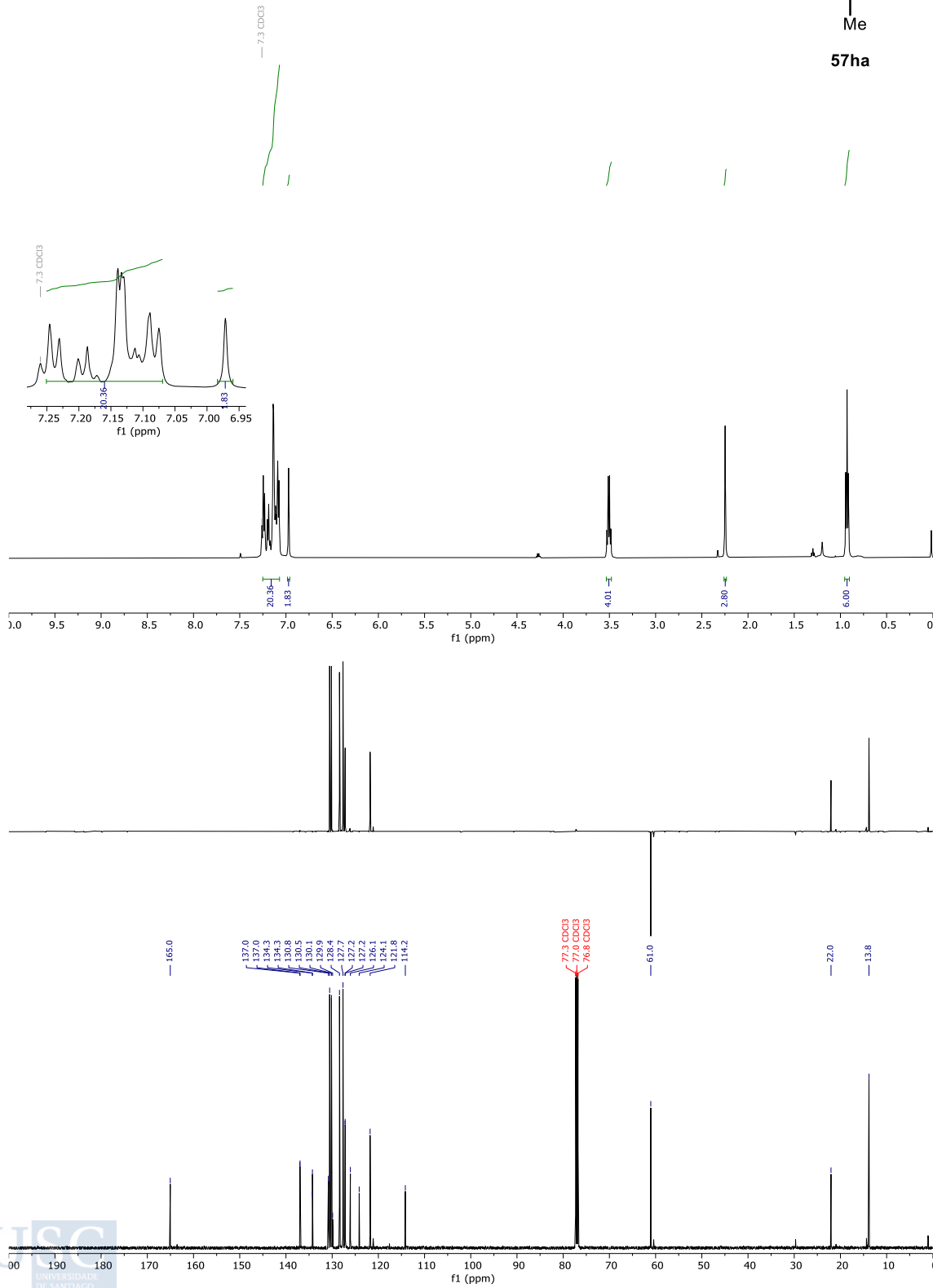
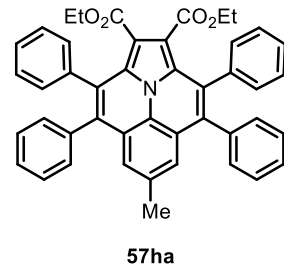


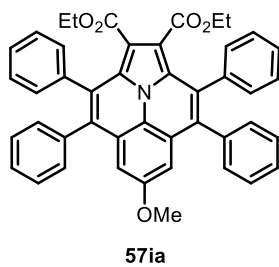


$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

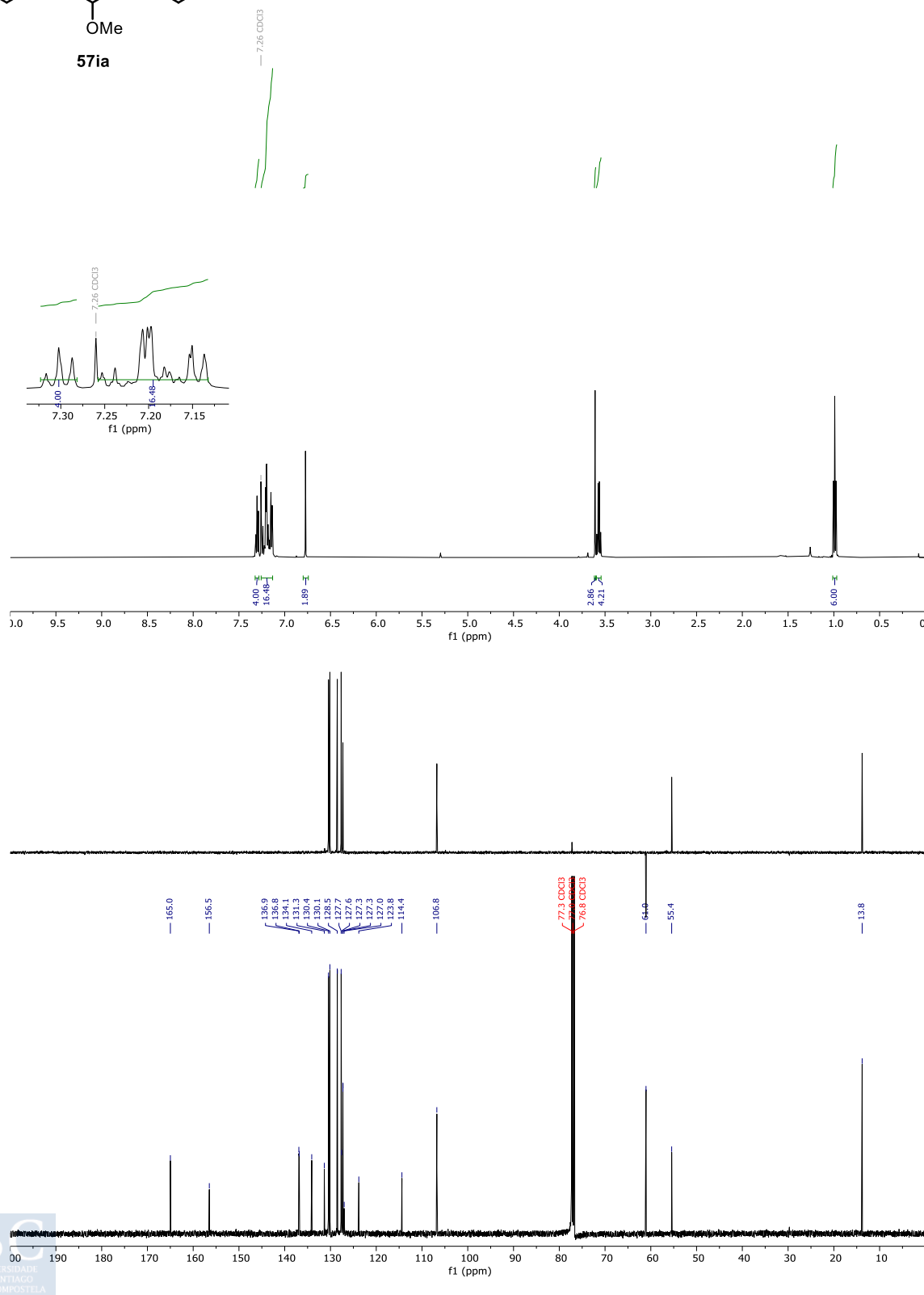


^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

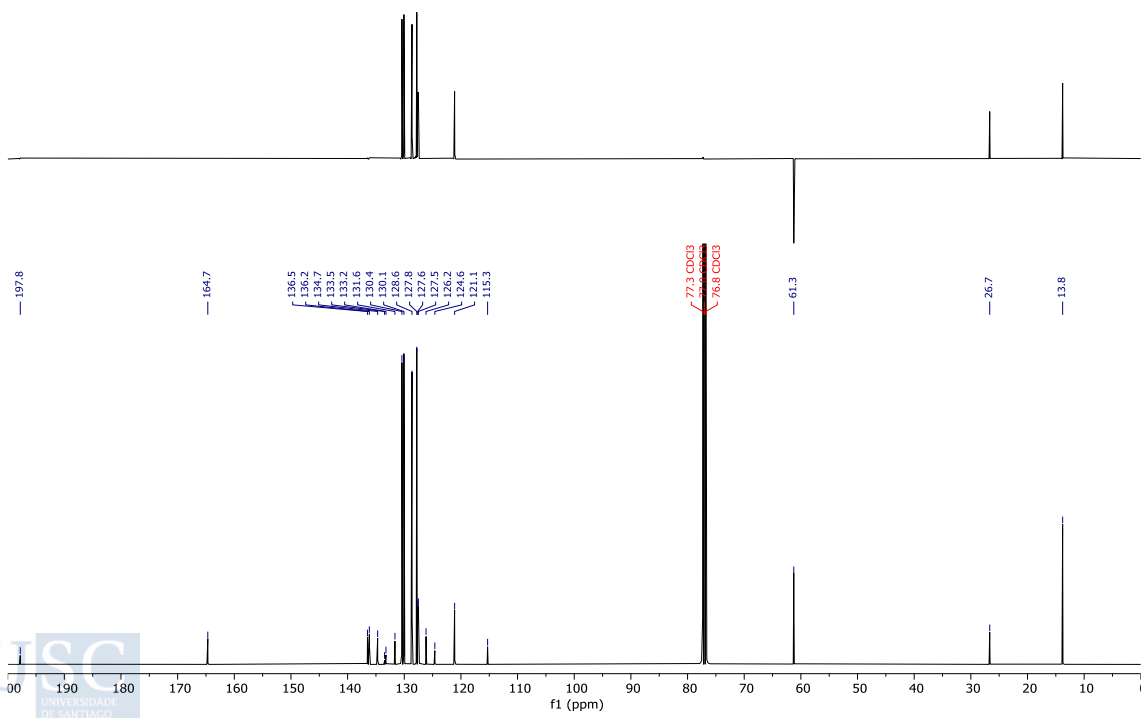
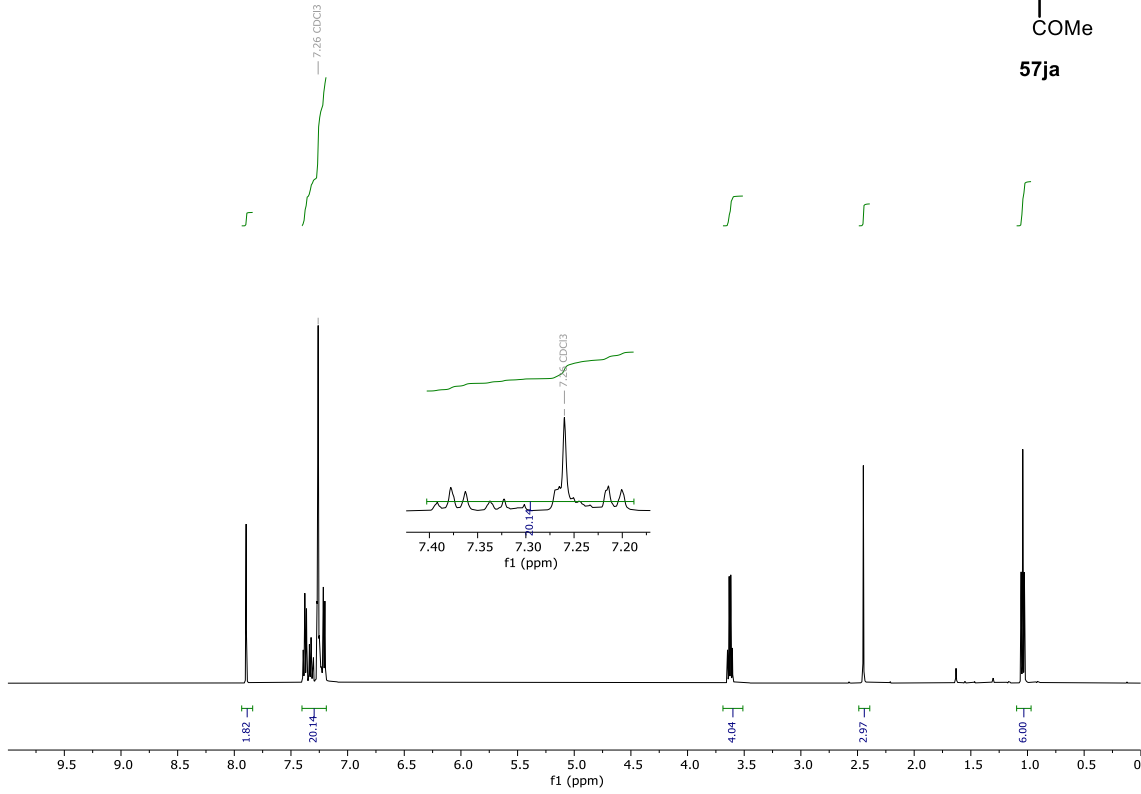
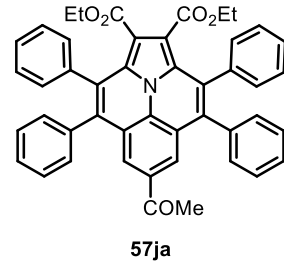


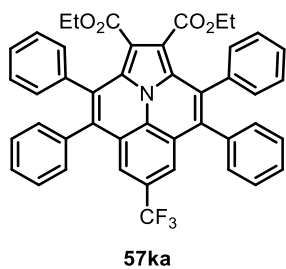


$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

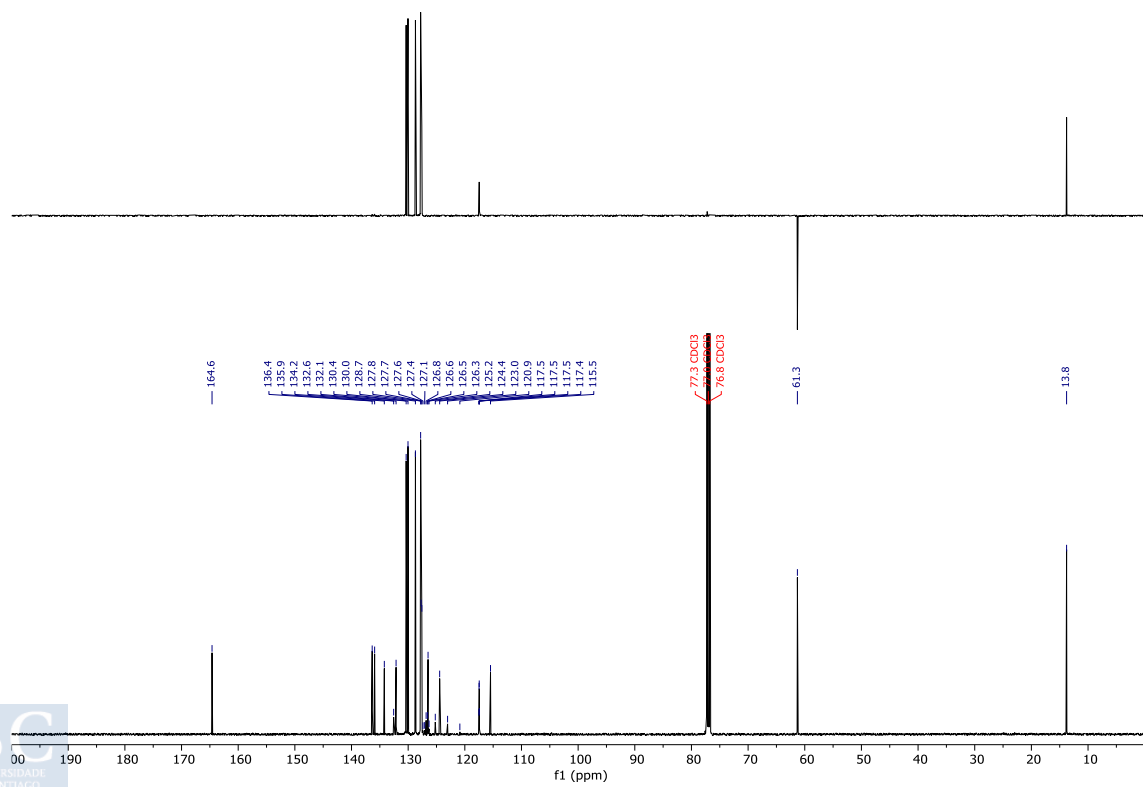
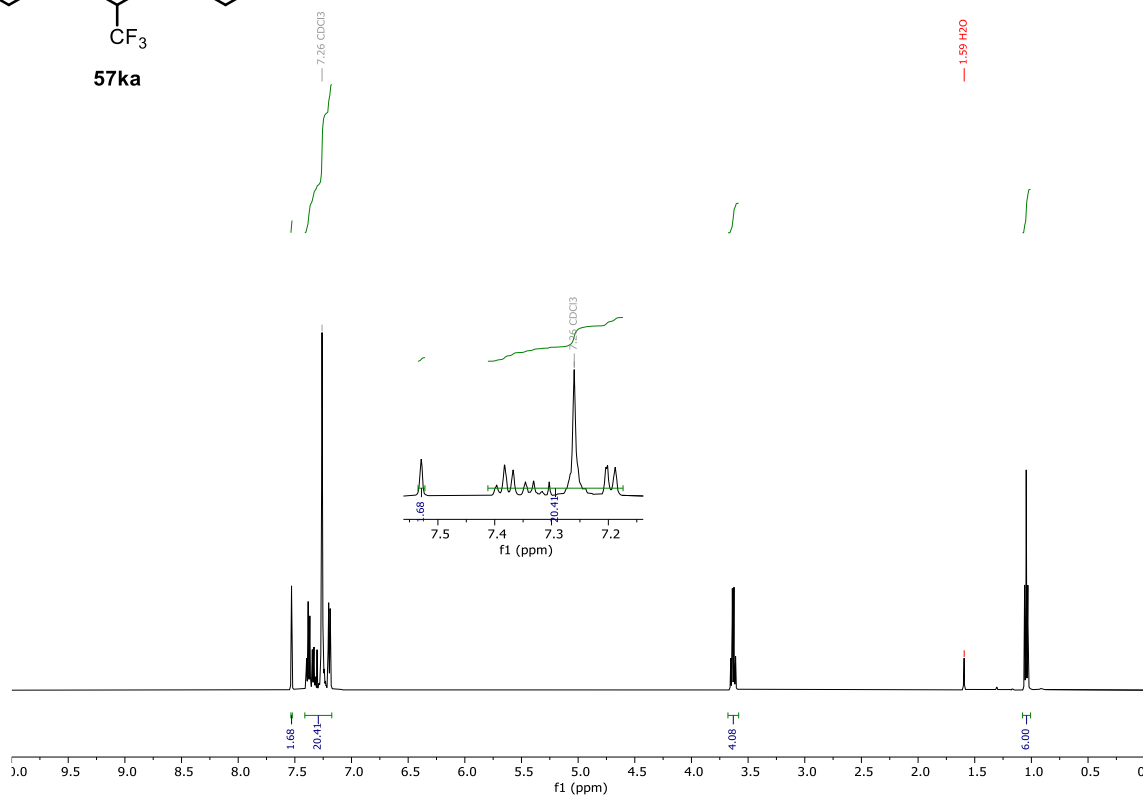


^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

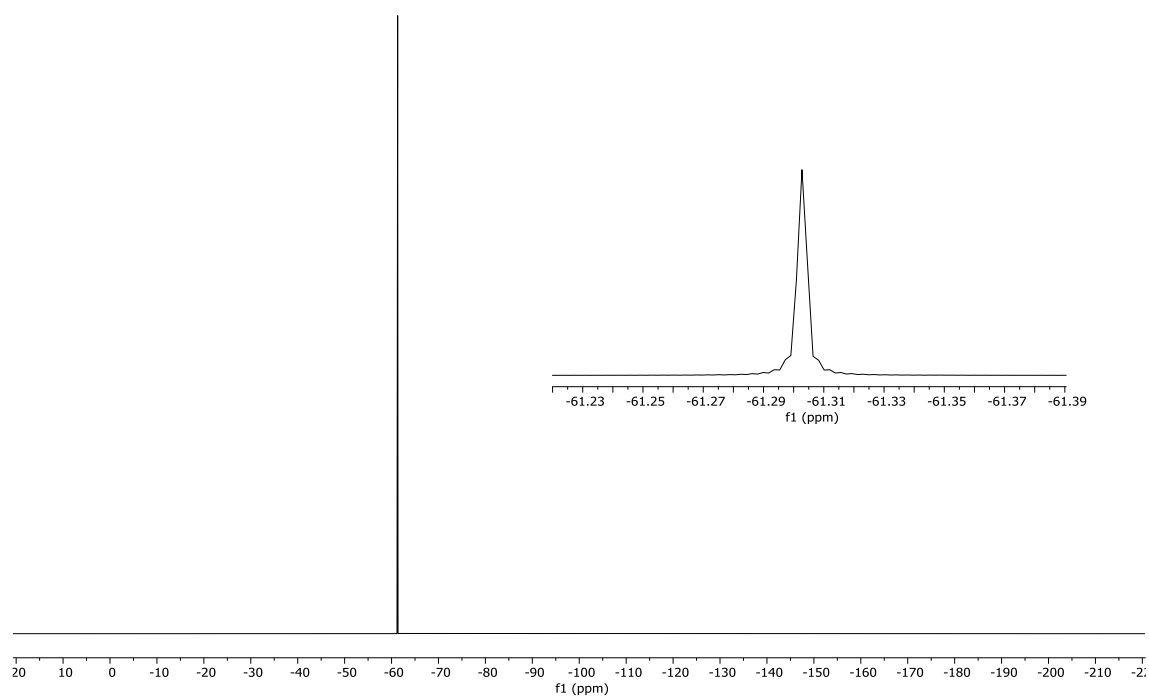


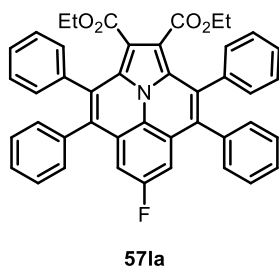


$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

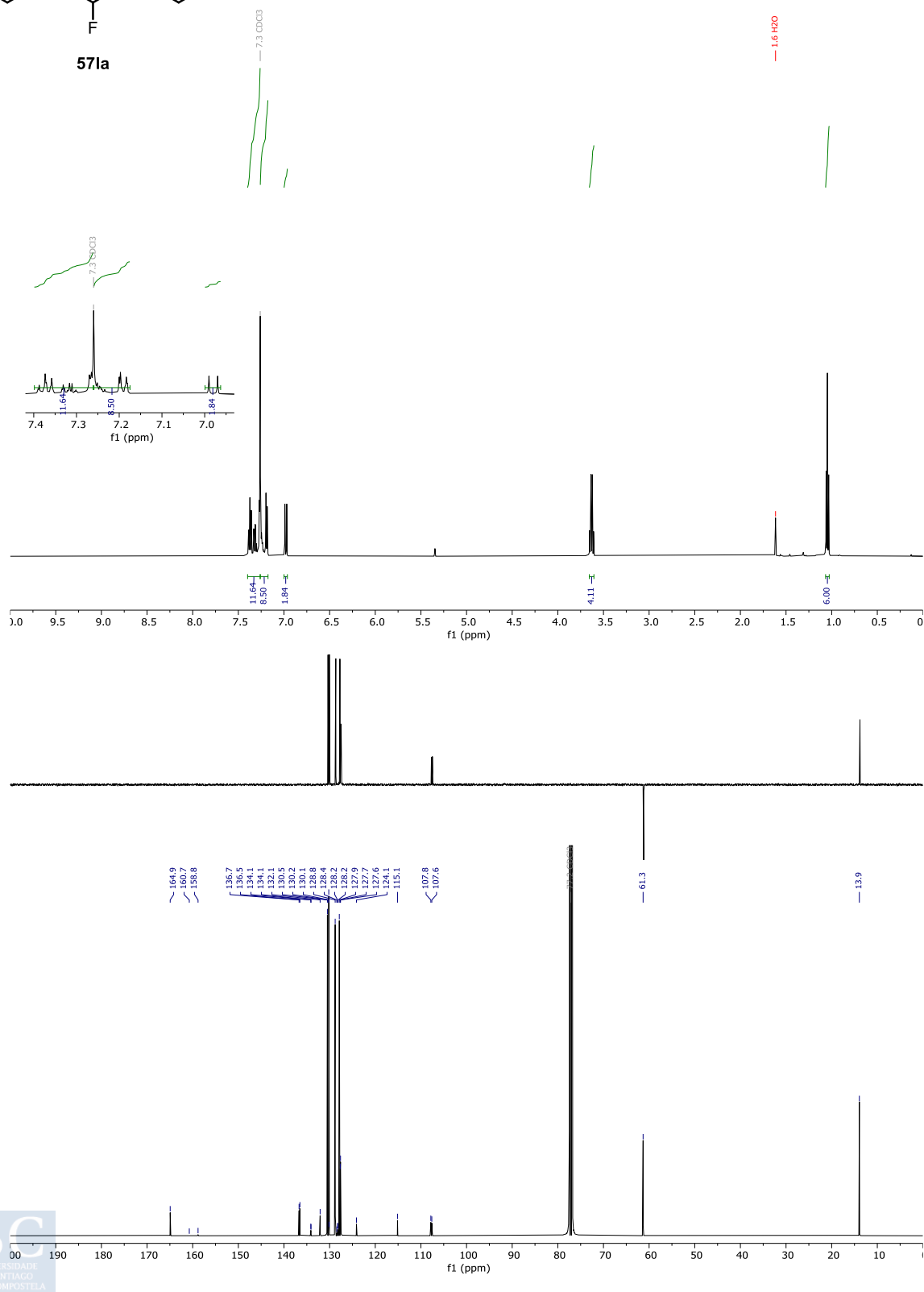


^{19}F -RMN (471 MHz) en CDCl_3

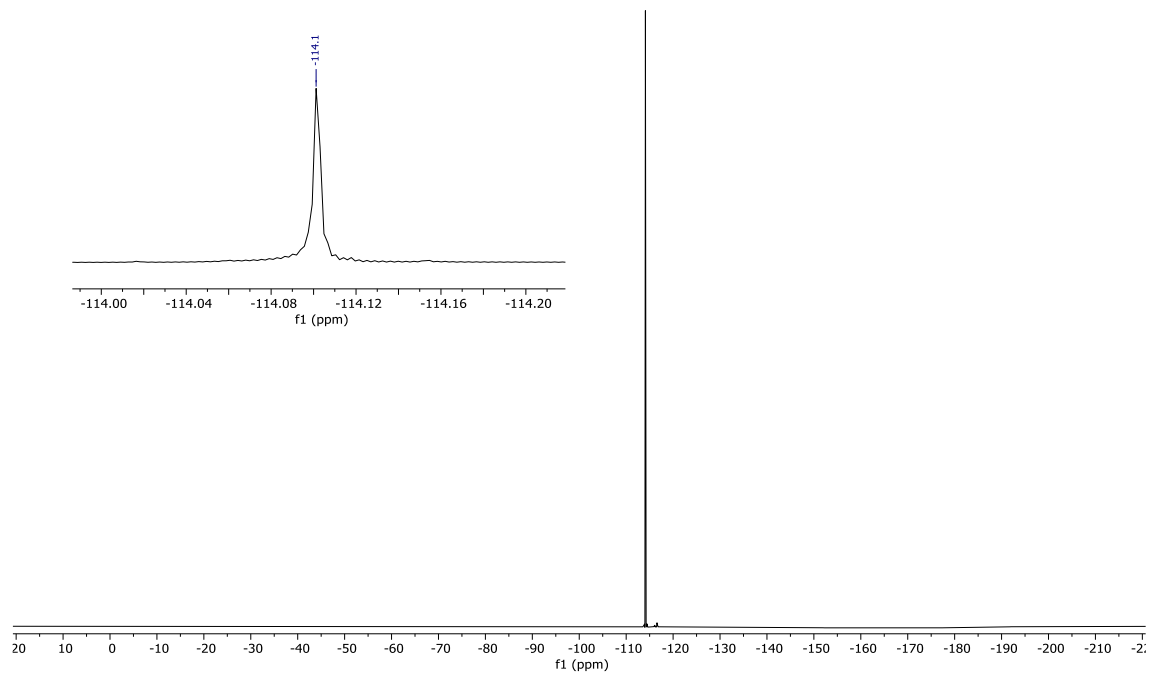




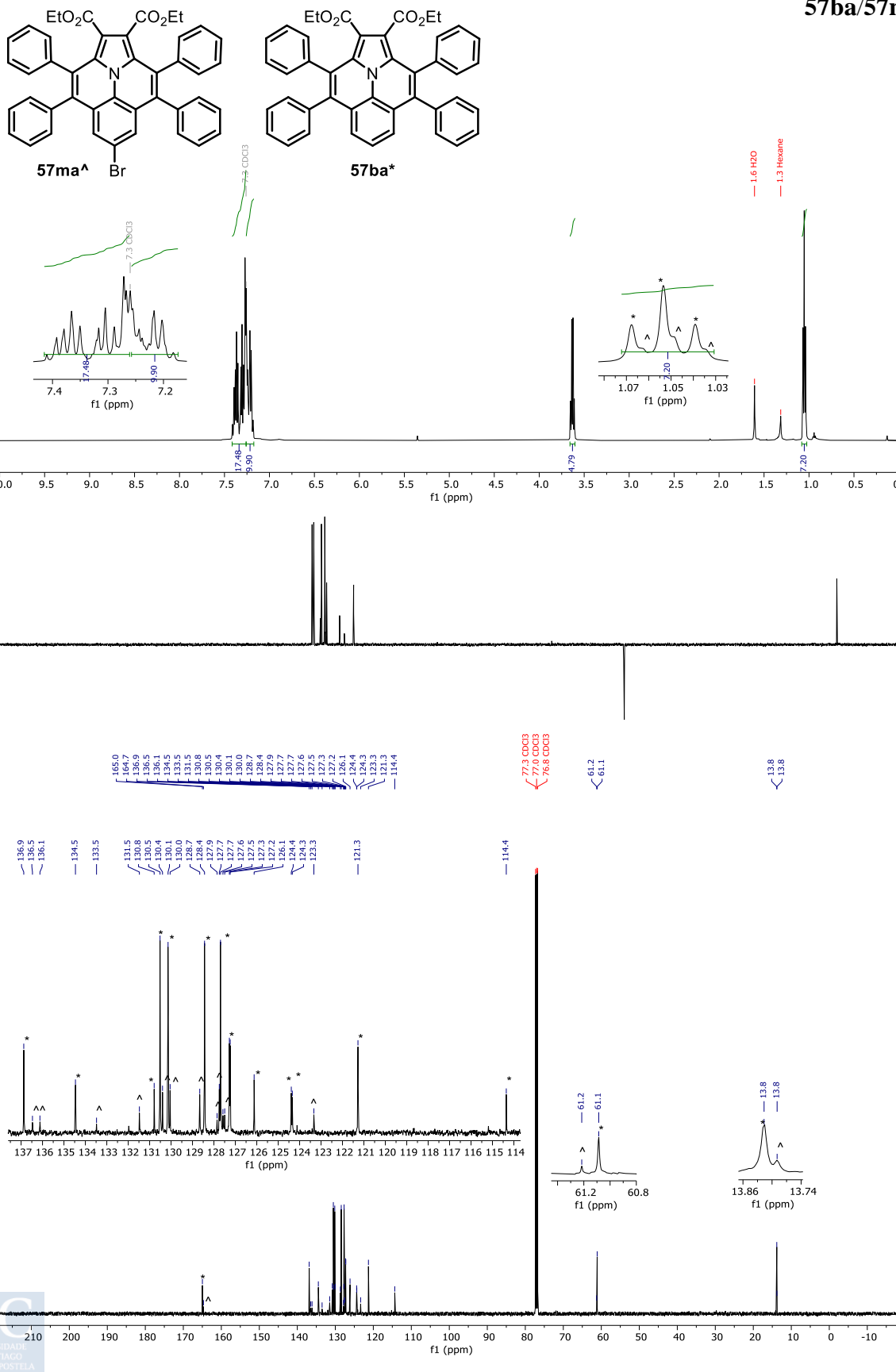
$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) en CDCl_3



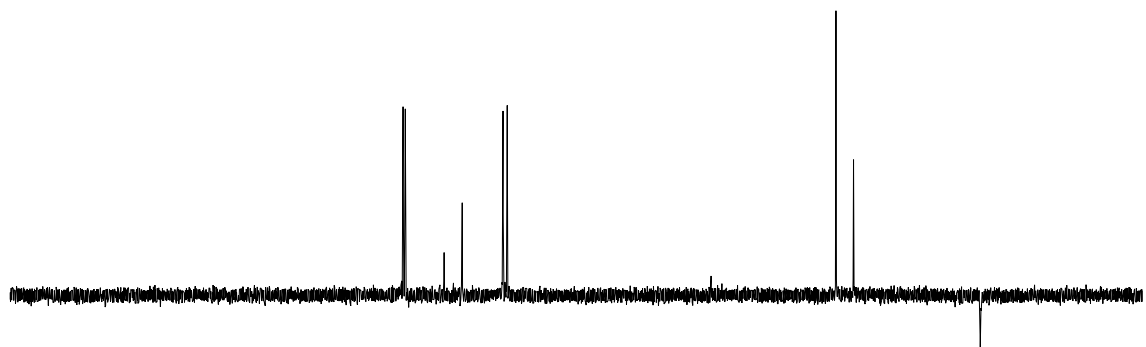
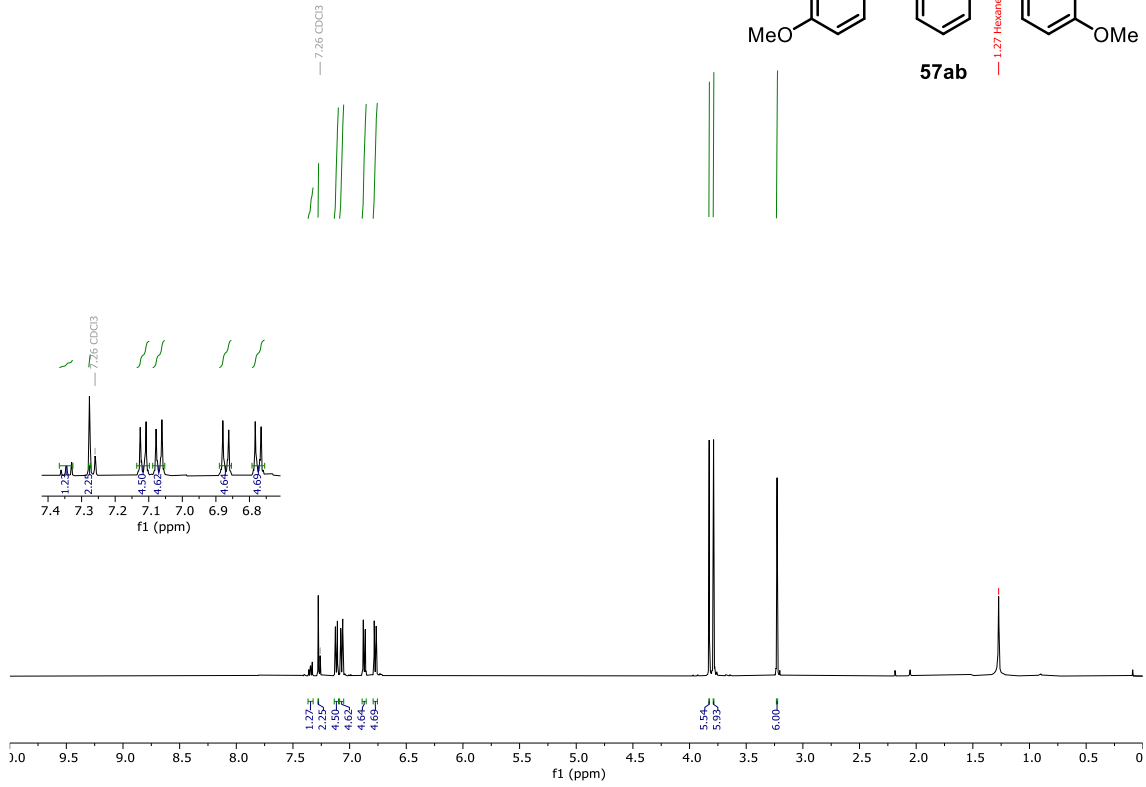
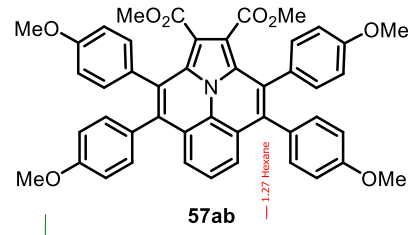
^{19}F -RMN (471 MHz) en CDCl_3

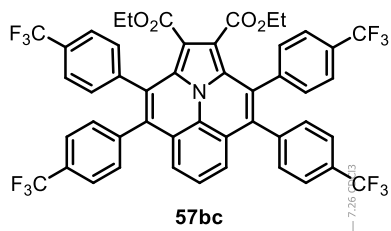


¹H-RMN (500 MHz), ¹³C-RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl₃ de una mezcla 5/1 de **57ba/57ma**.

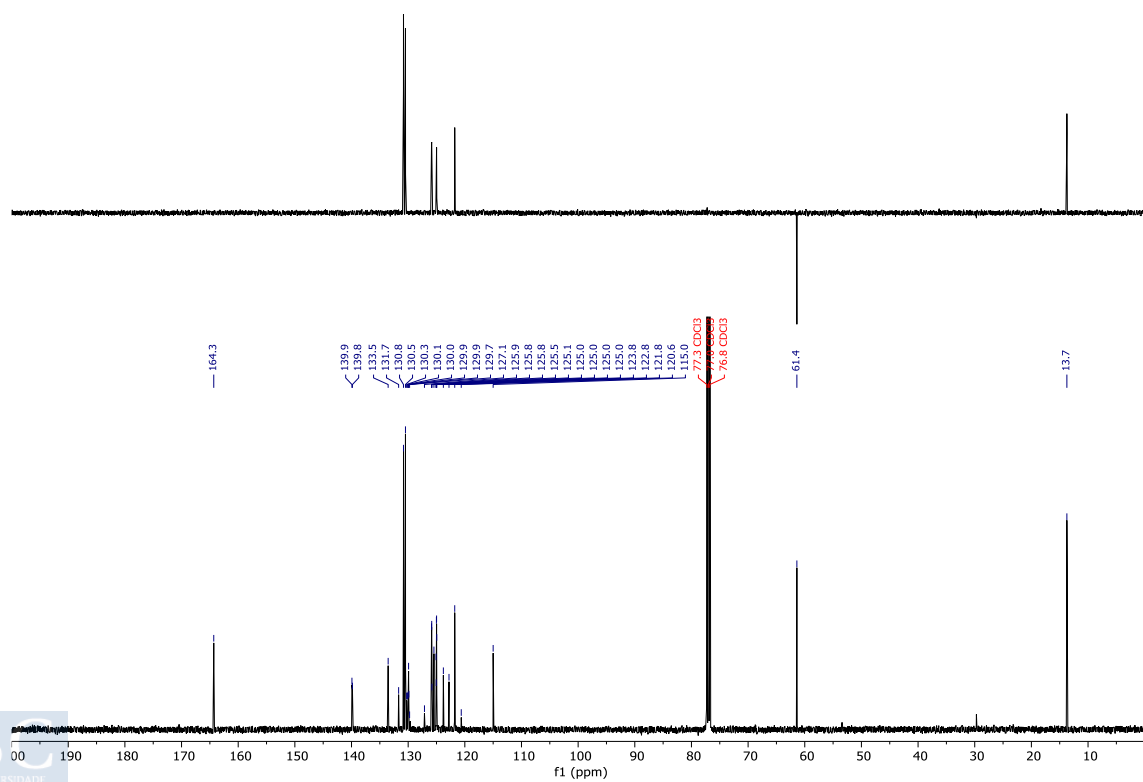
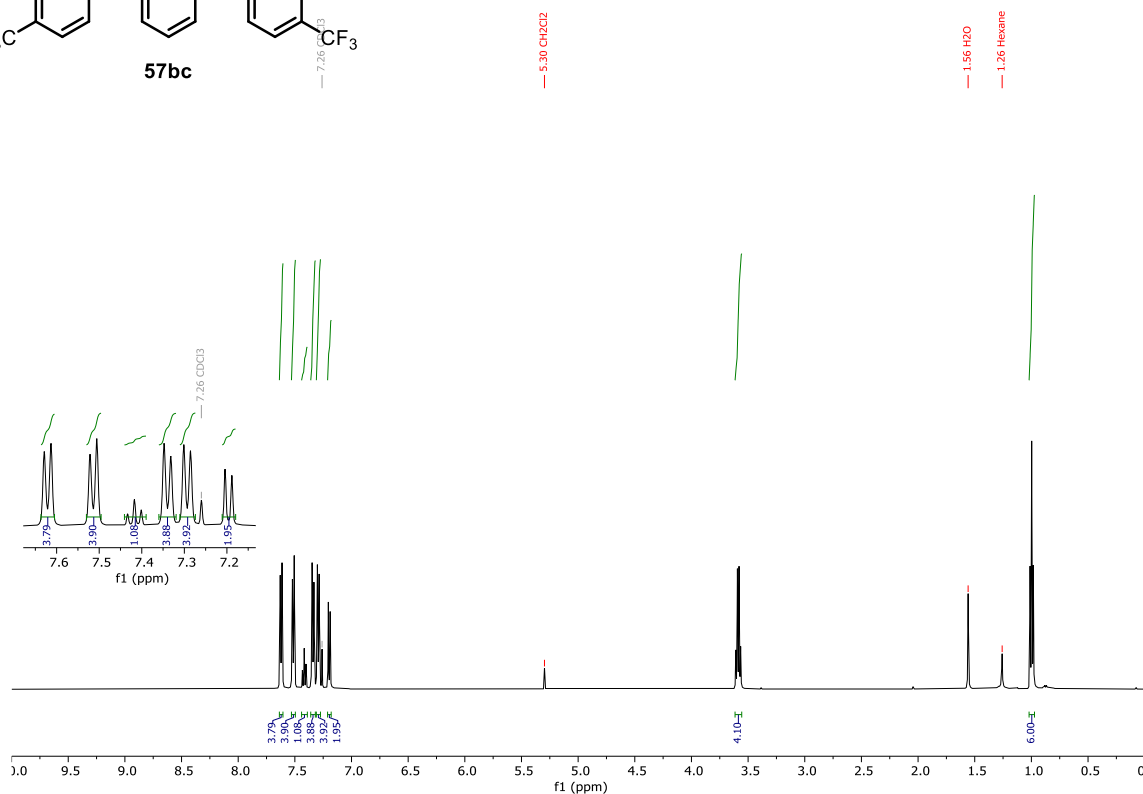


$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

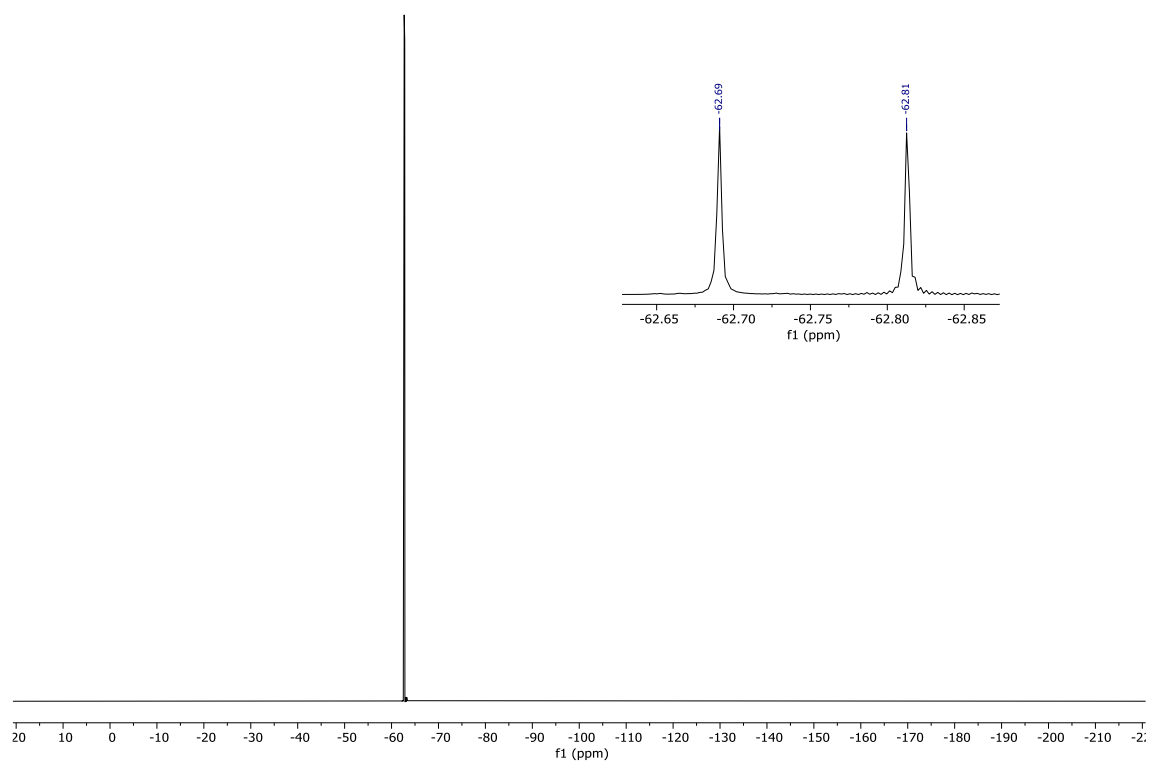


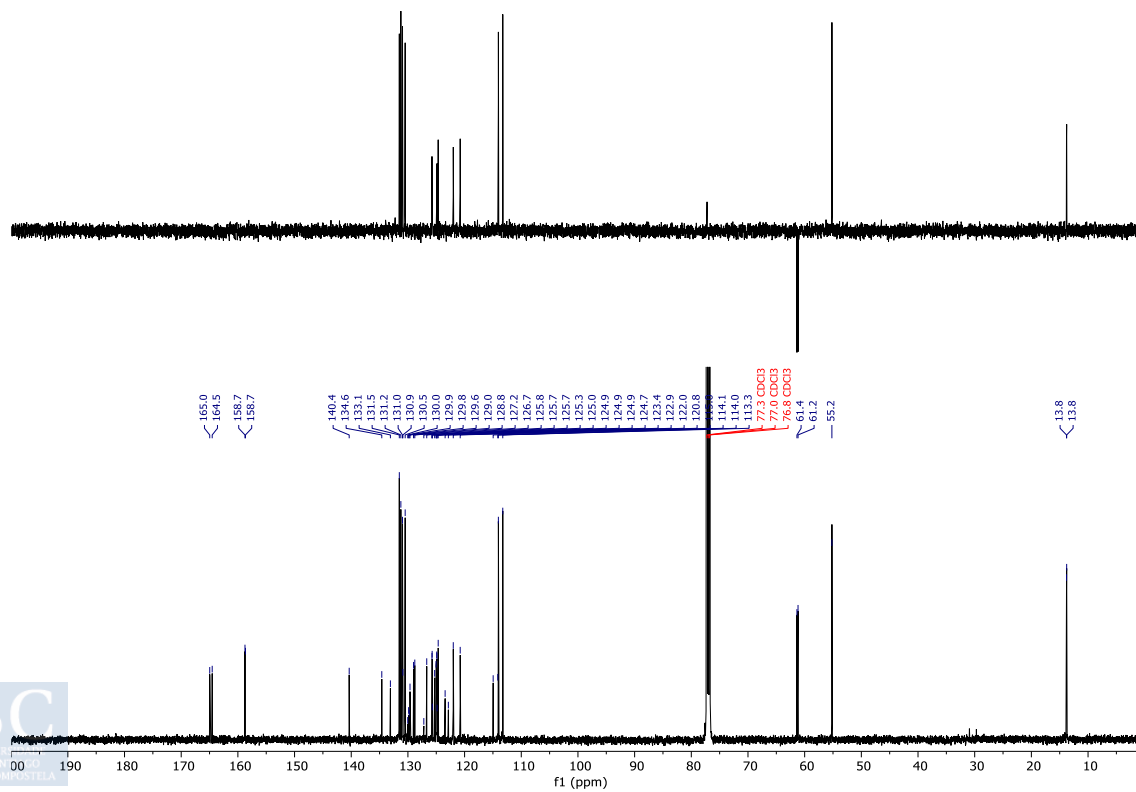
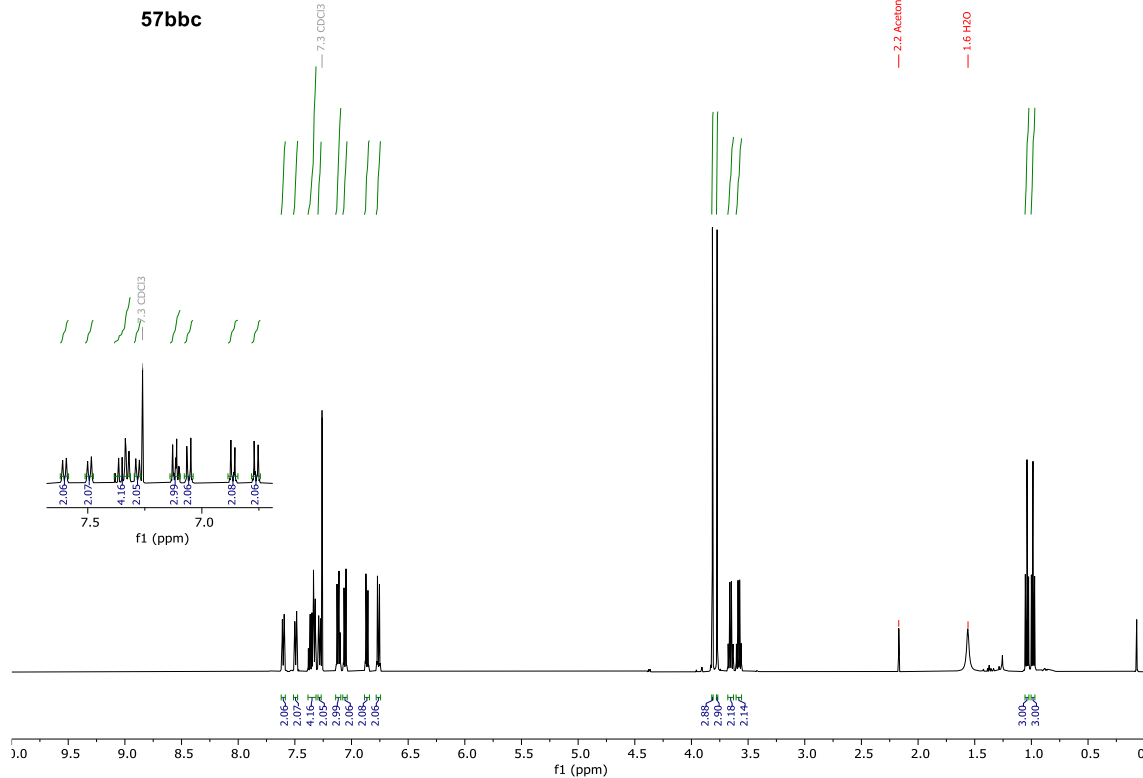
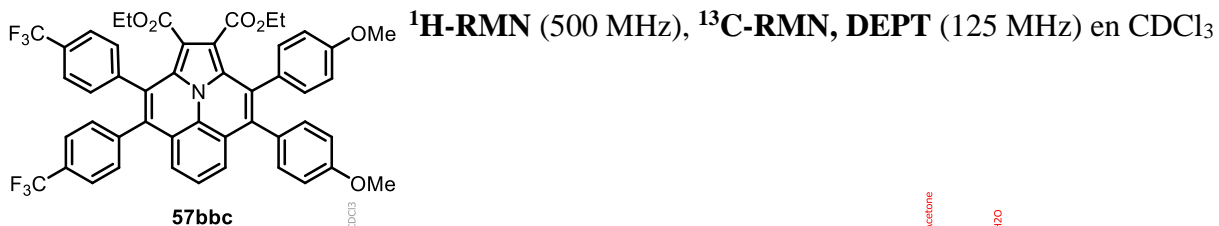


¹H-RMN (500 MHz), ¹³C-RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl₃

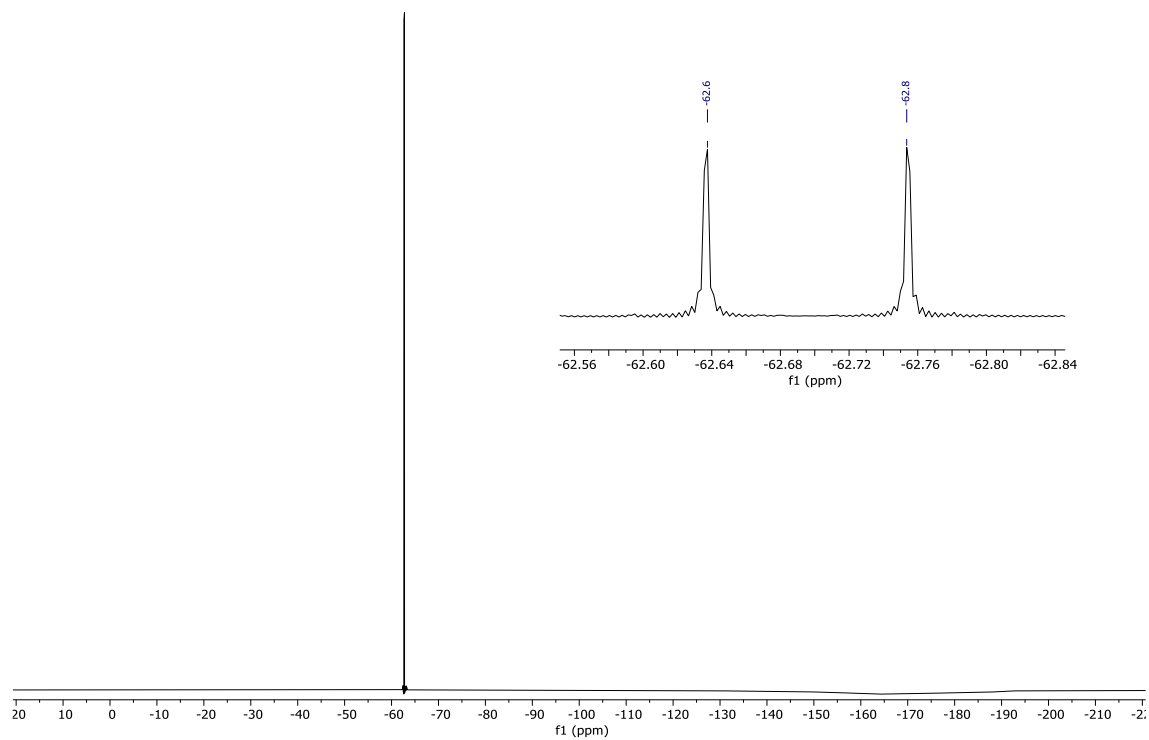


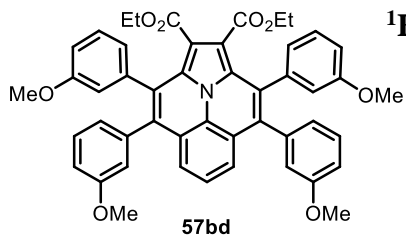
^{19}F -RMN (471 MHz) en CDCl_3



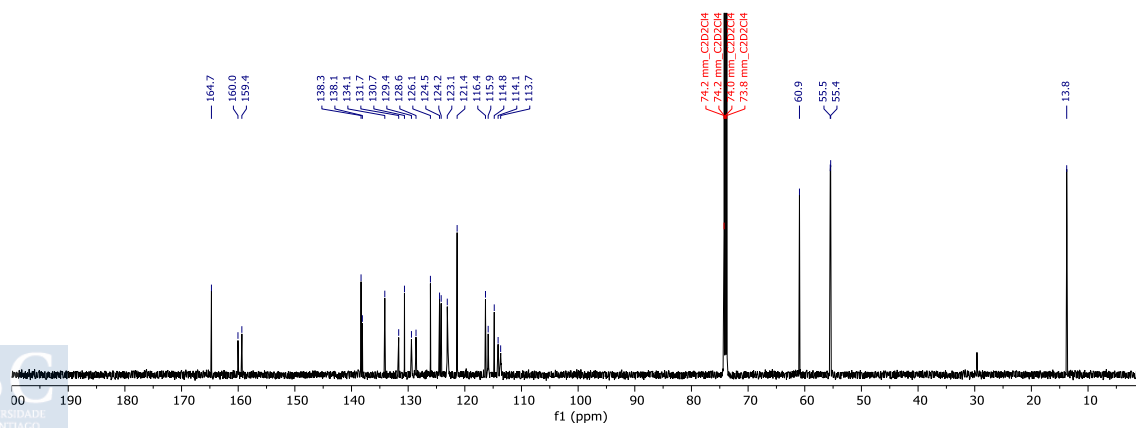
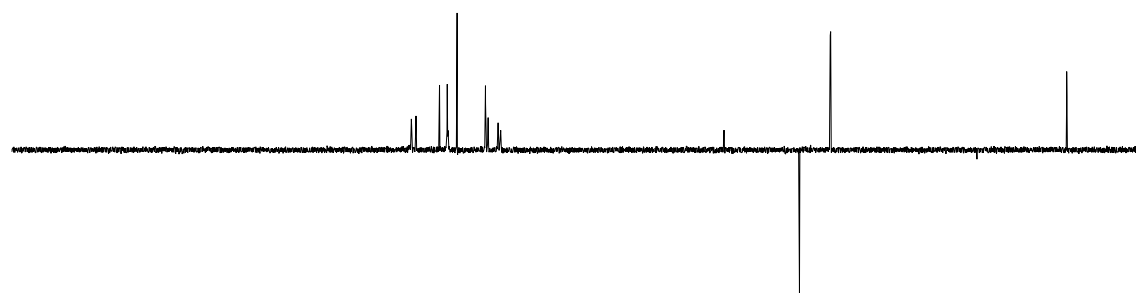
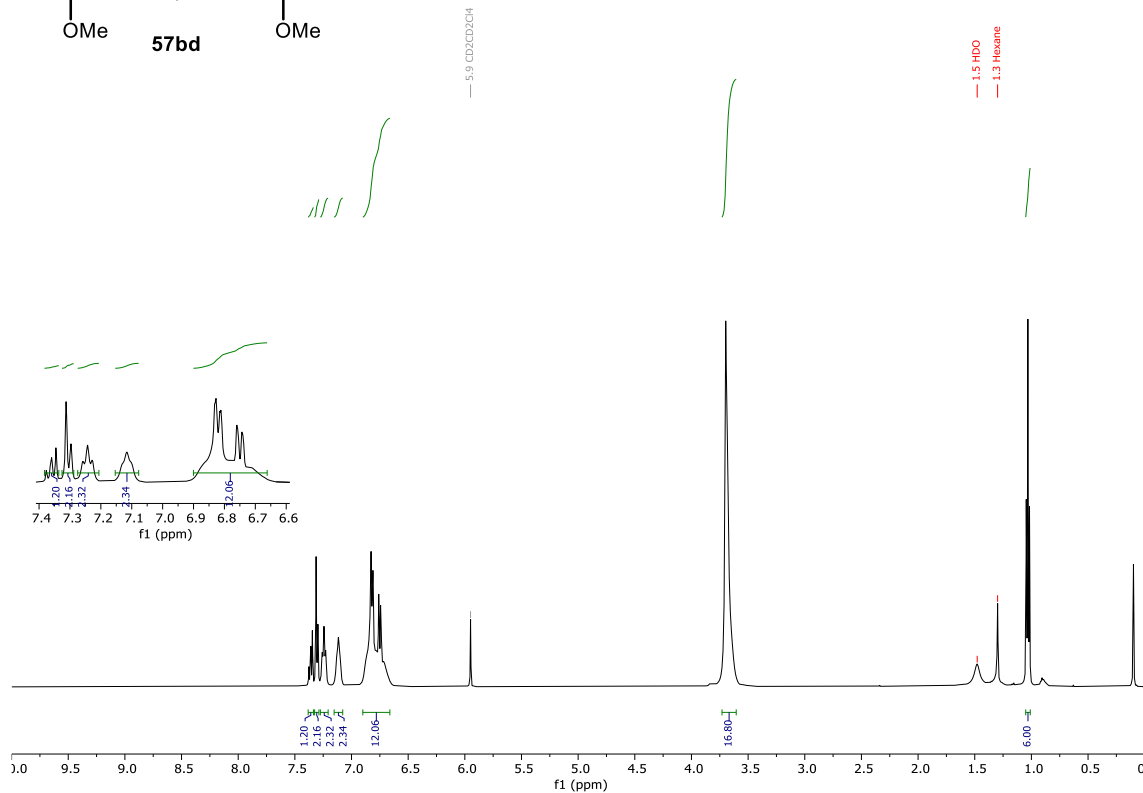


^{19}F -RMN (471 MHz) en CDCl_3

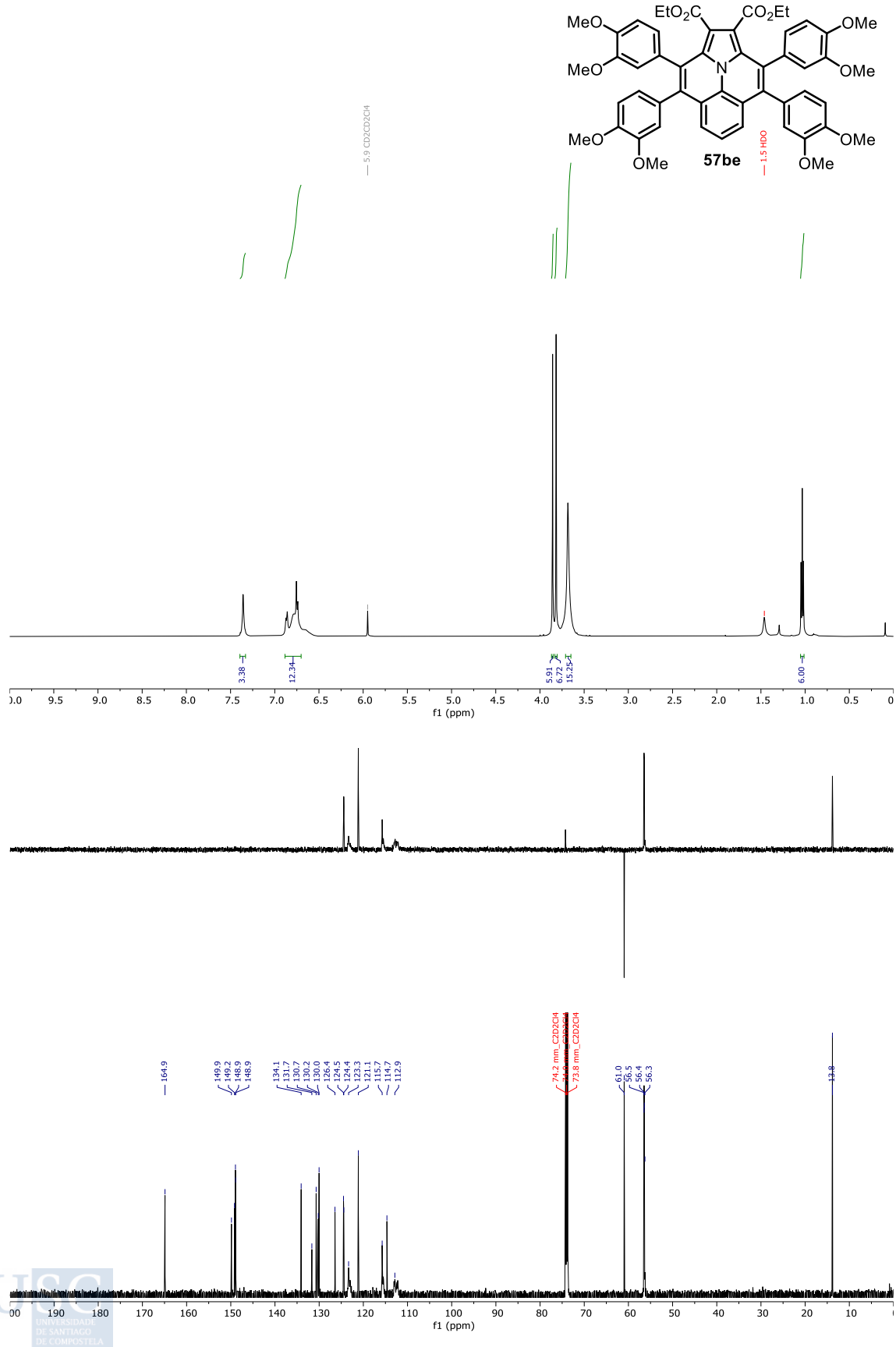


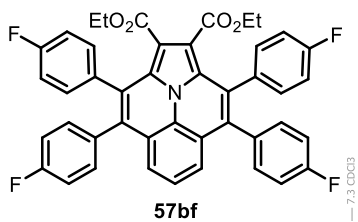


¹H-RMN (500 MHz), ¹³C-RMN, DEPT (125 MHz) en C₂D₂Cl₄

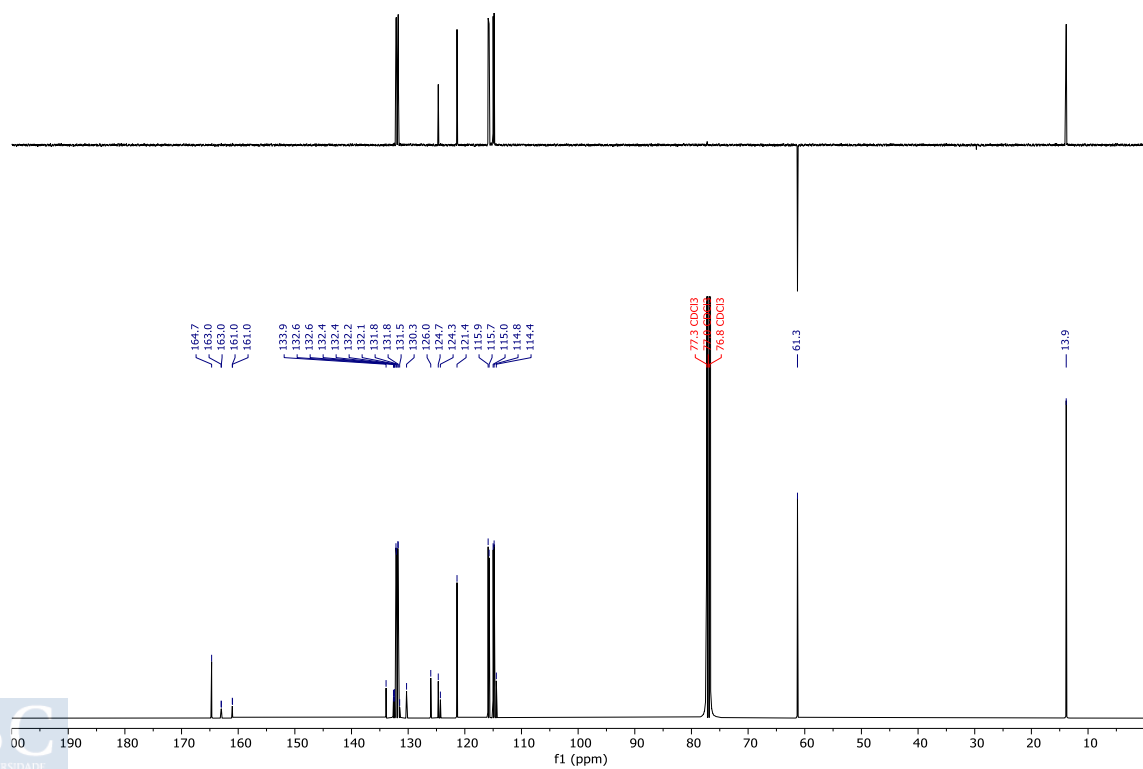
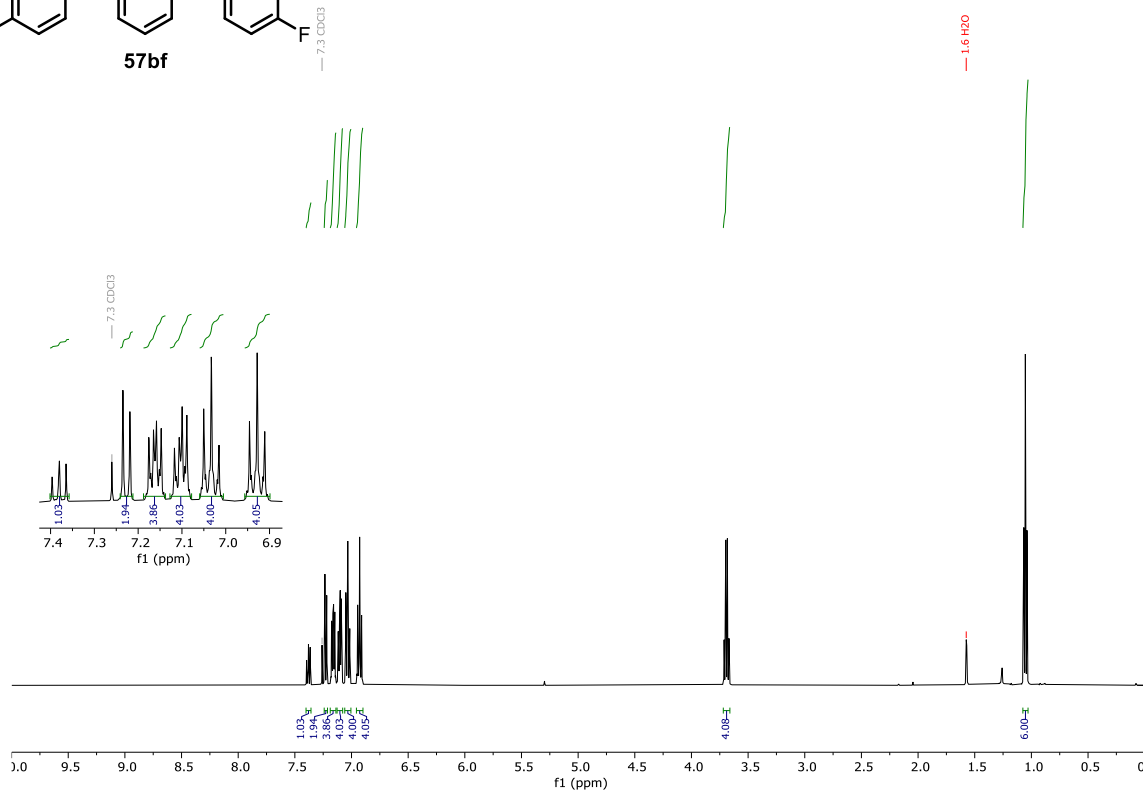


^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

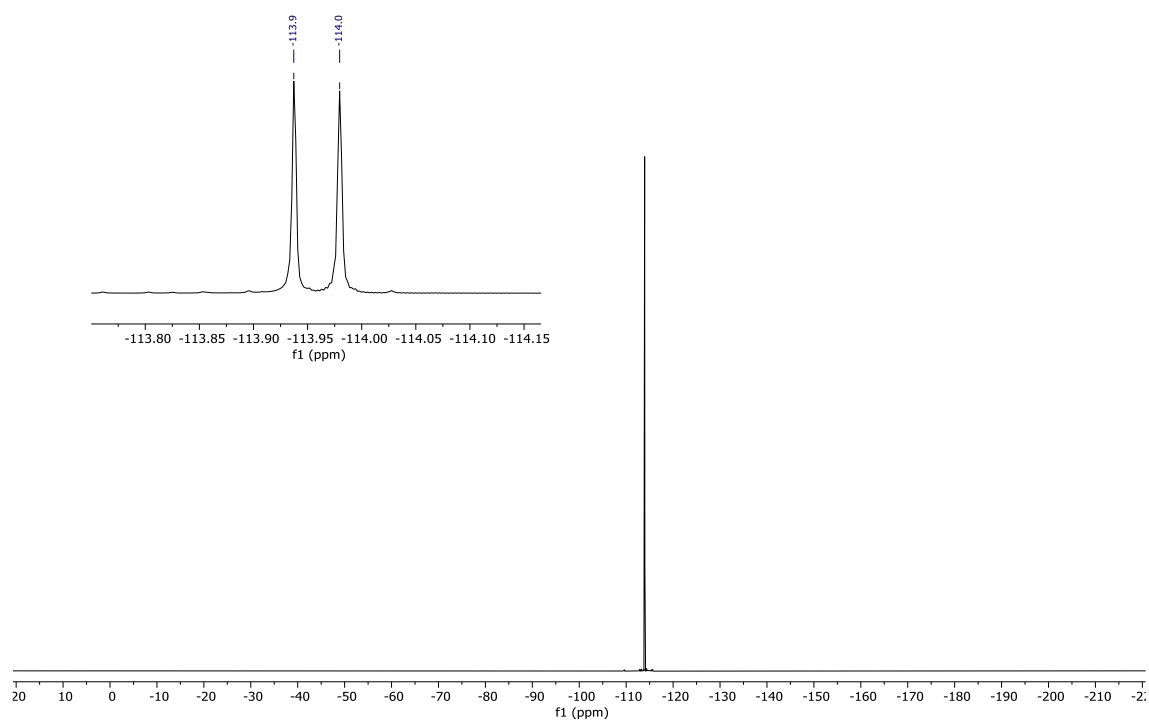


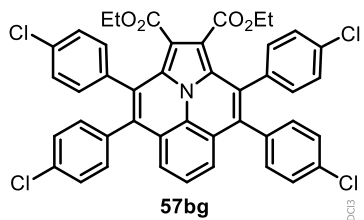


$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) in CDCl_3

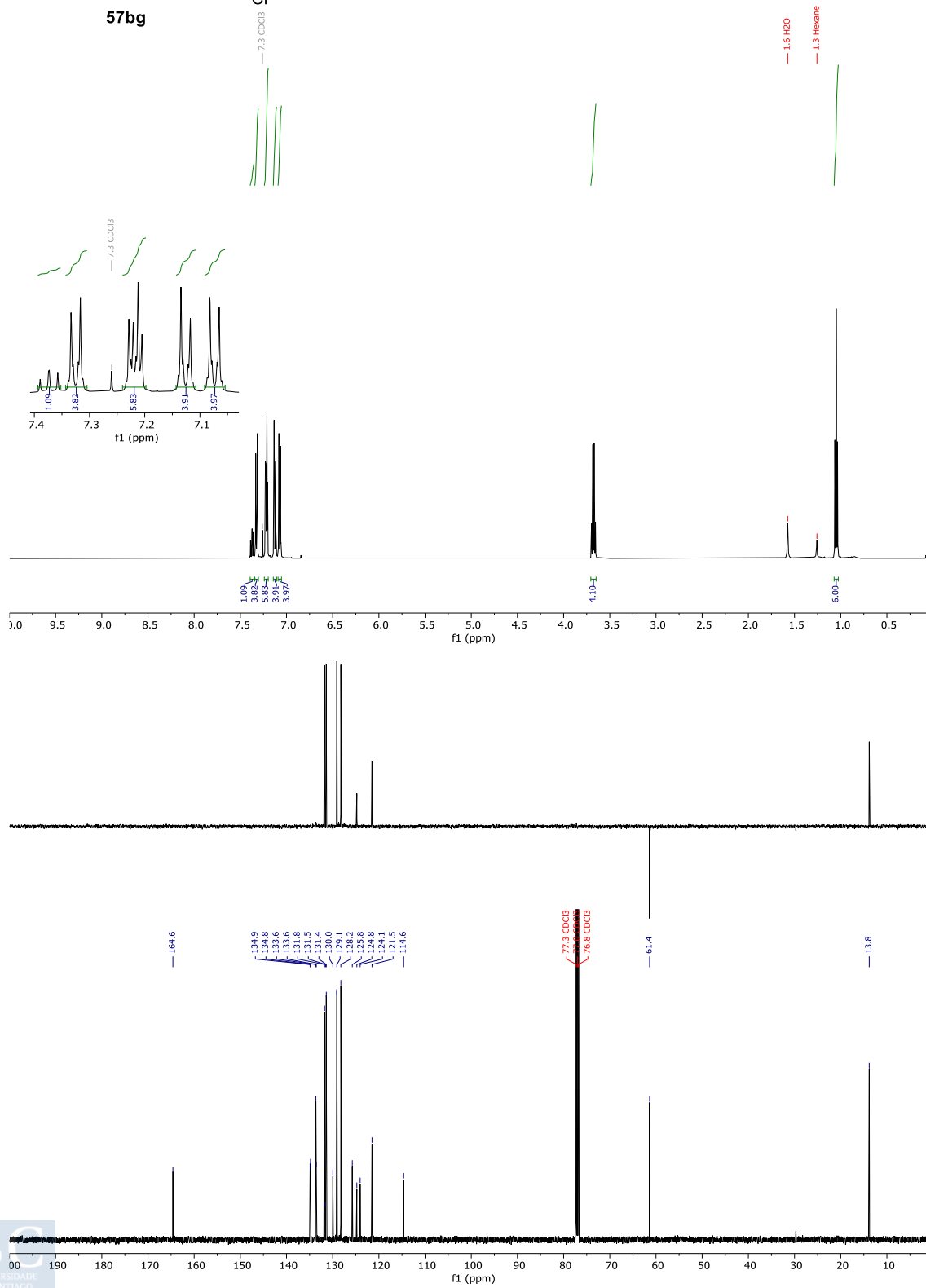


^{19}F -RMN (471 MHz) en CDCl_3

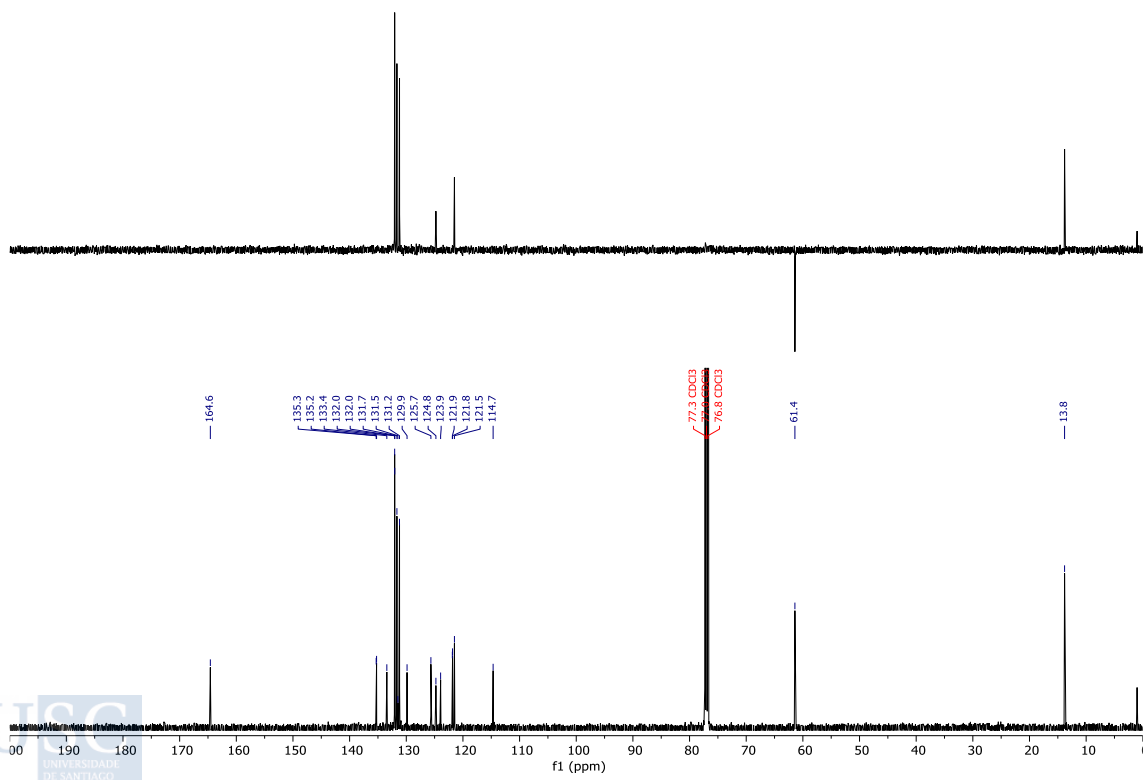
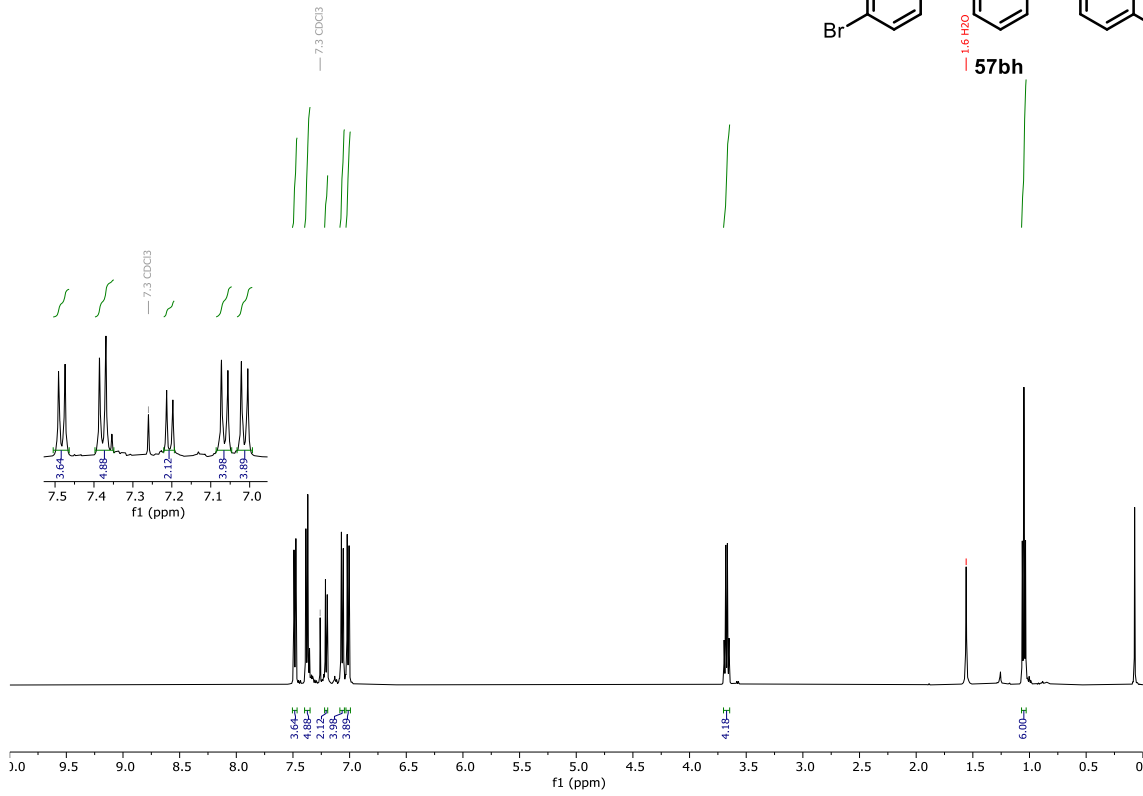
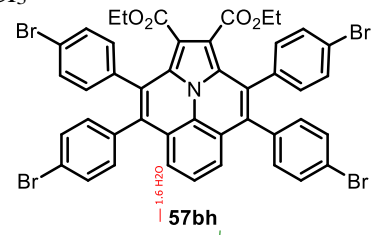


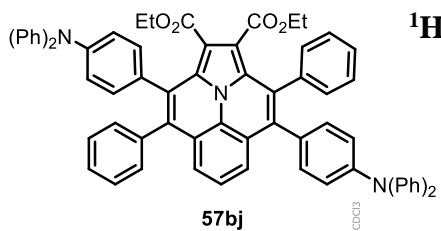


$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

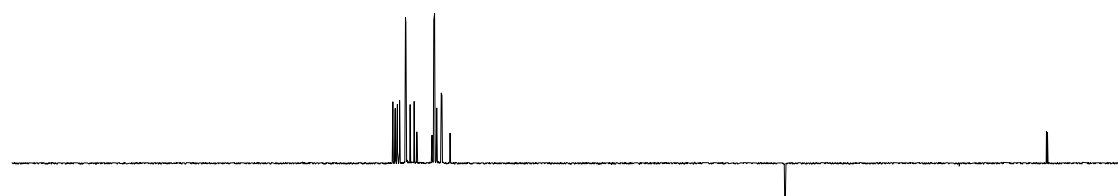
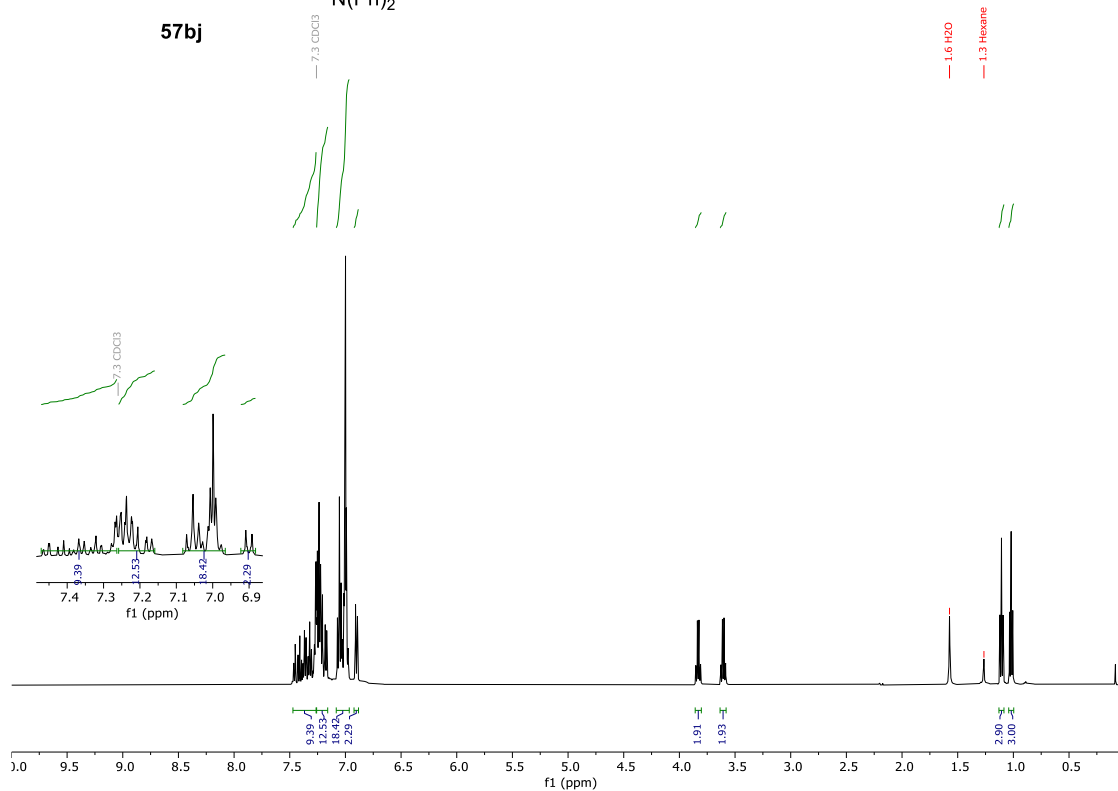


$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

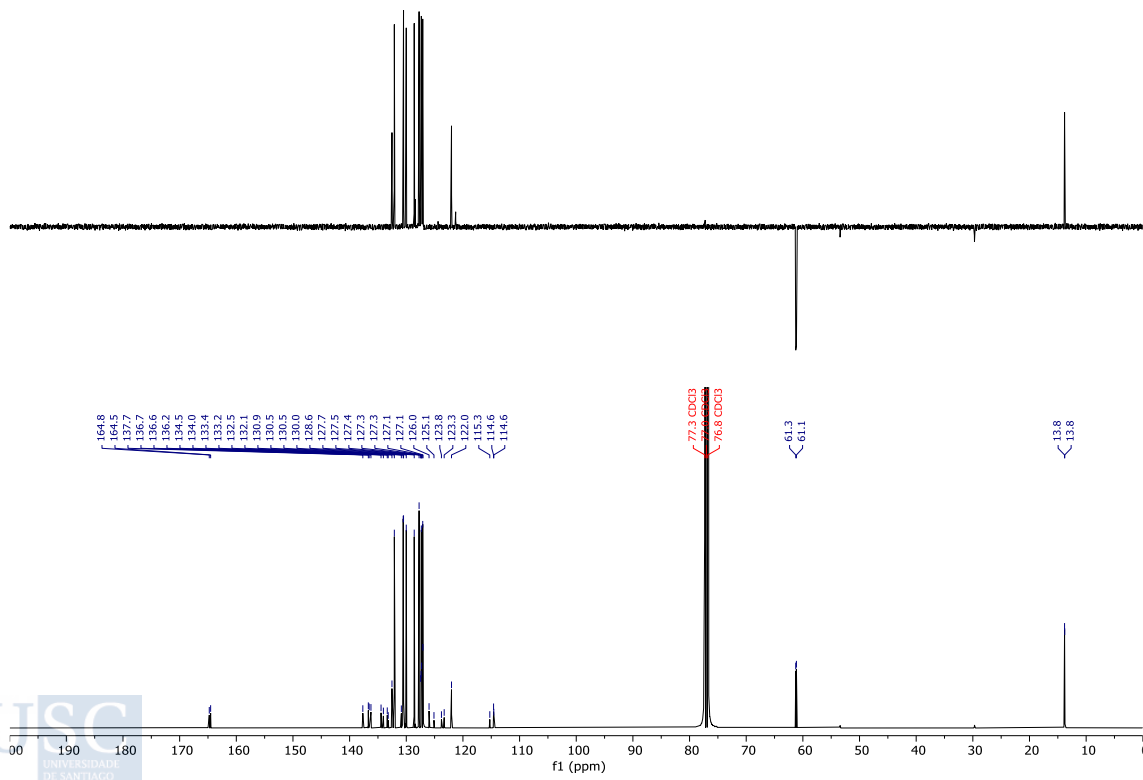
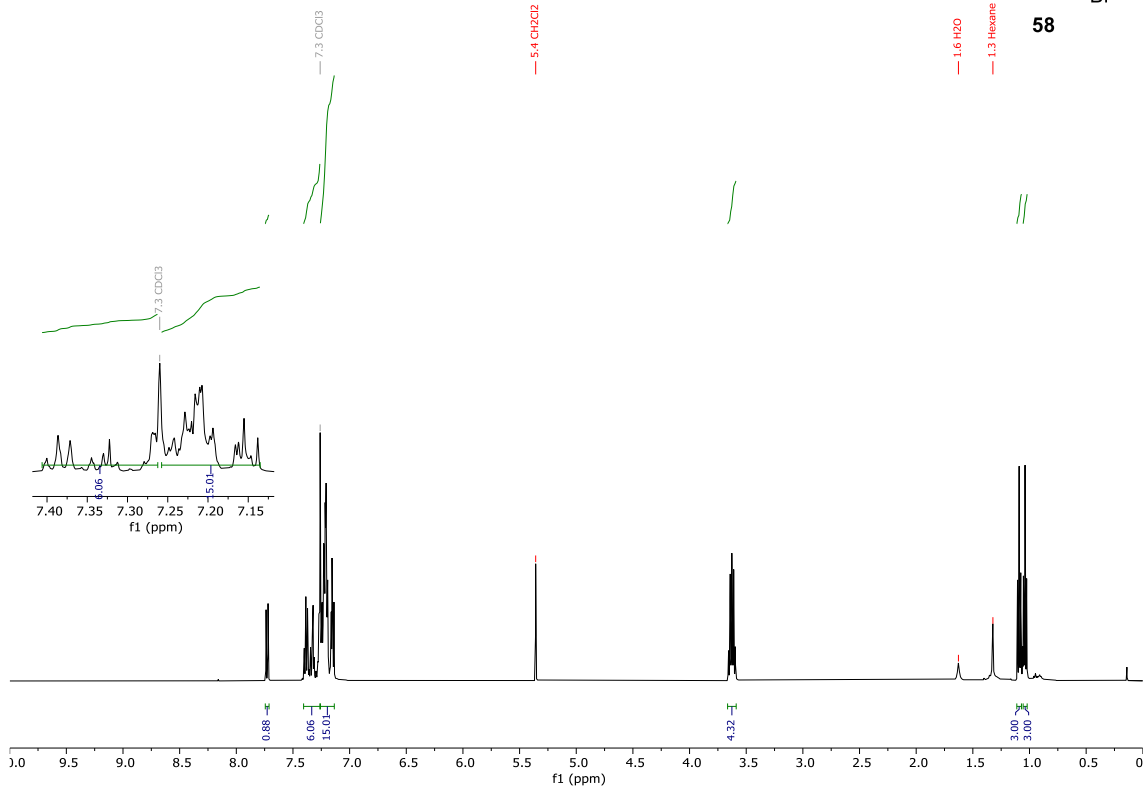
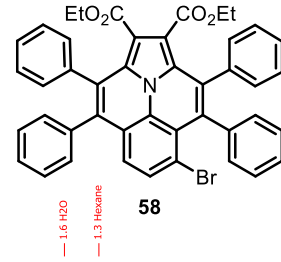


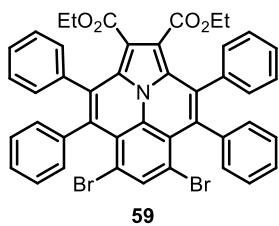


^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

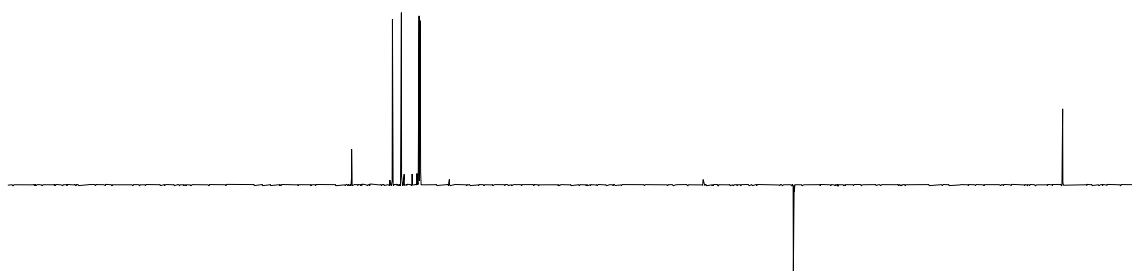
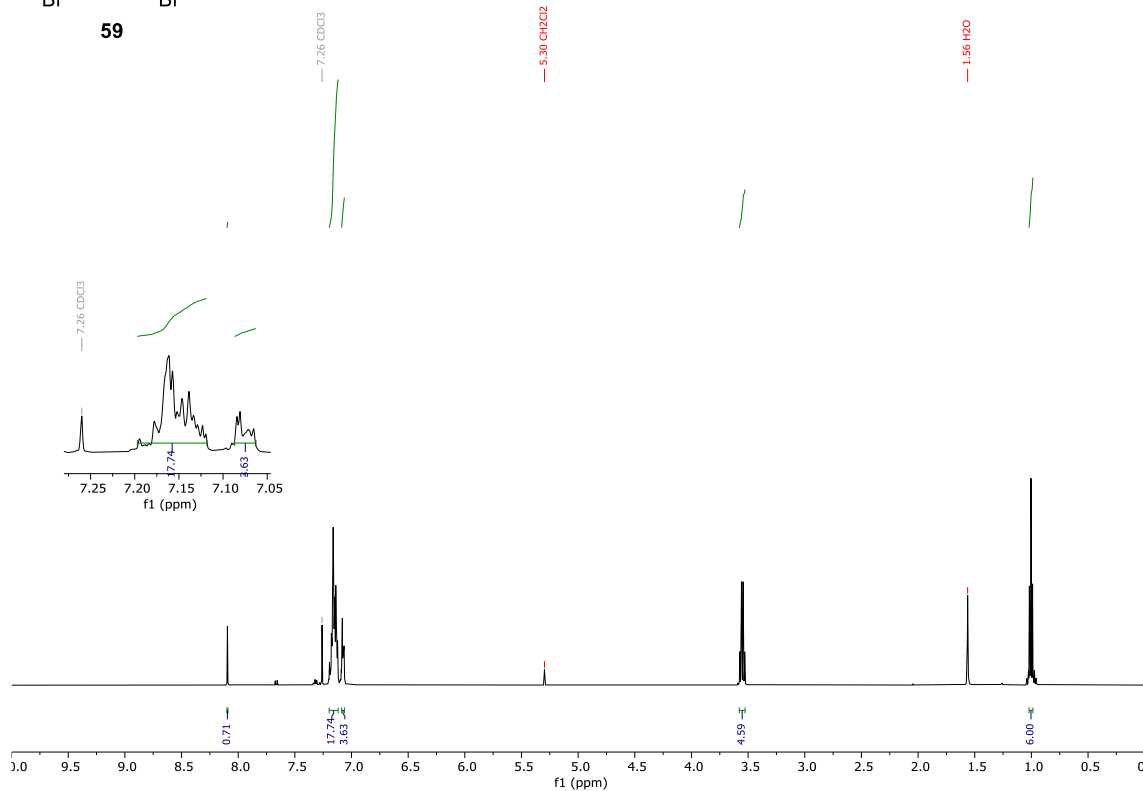


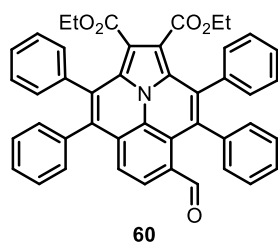
^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl_3



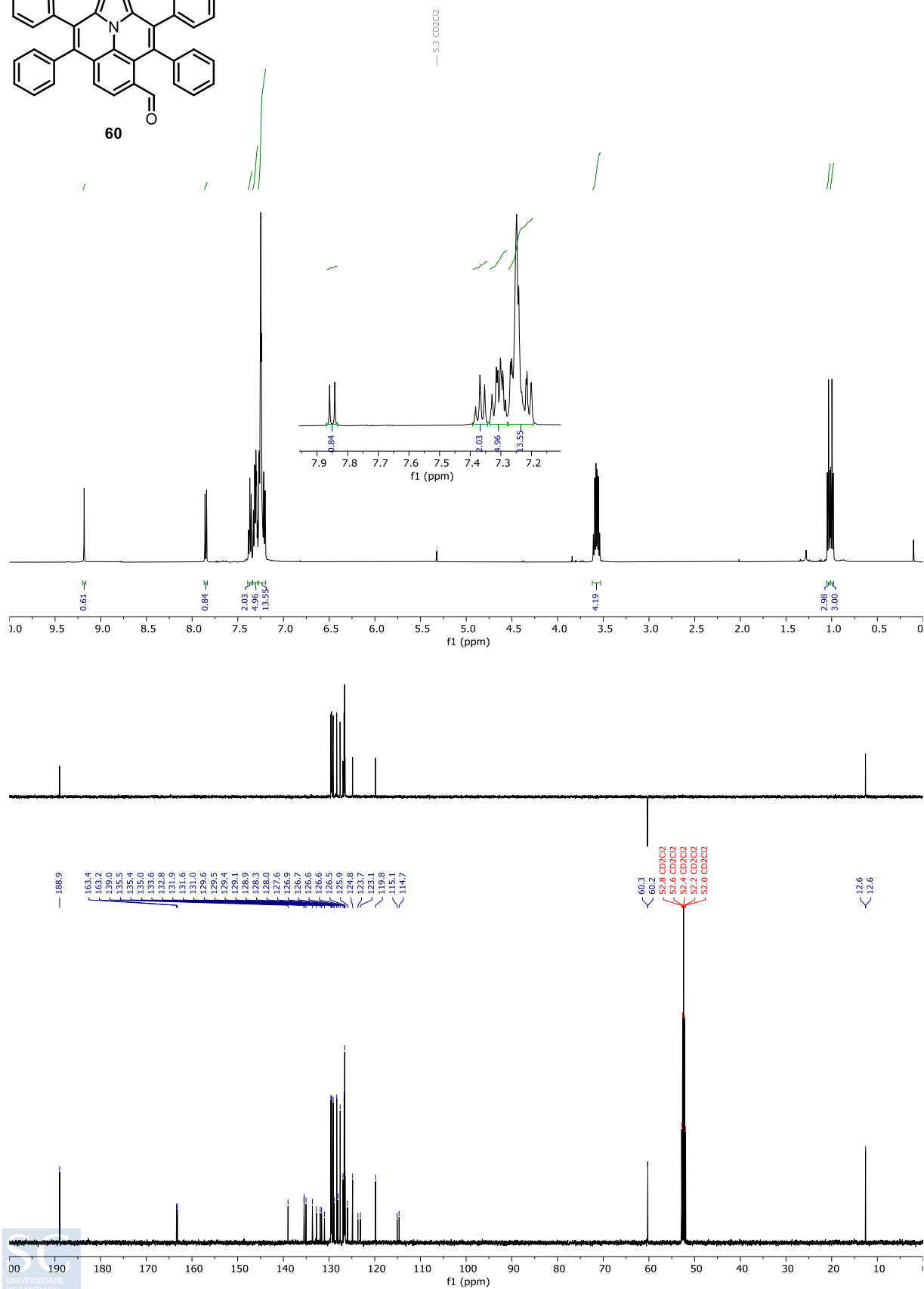


$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

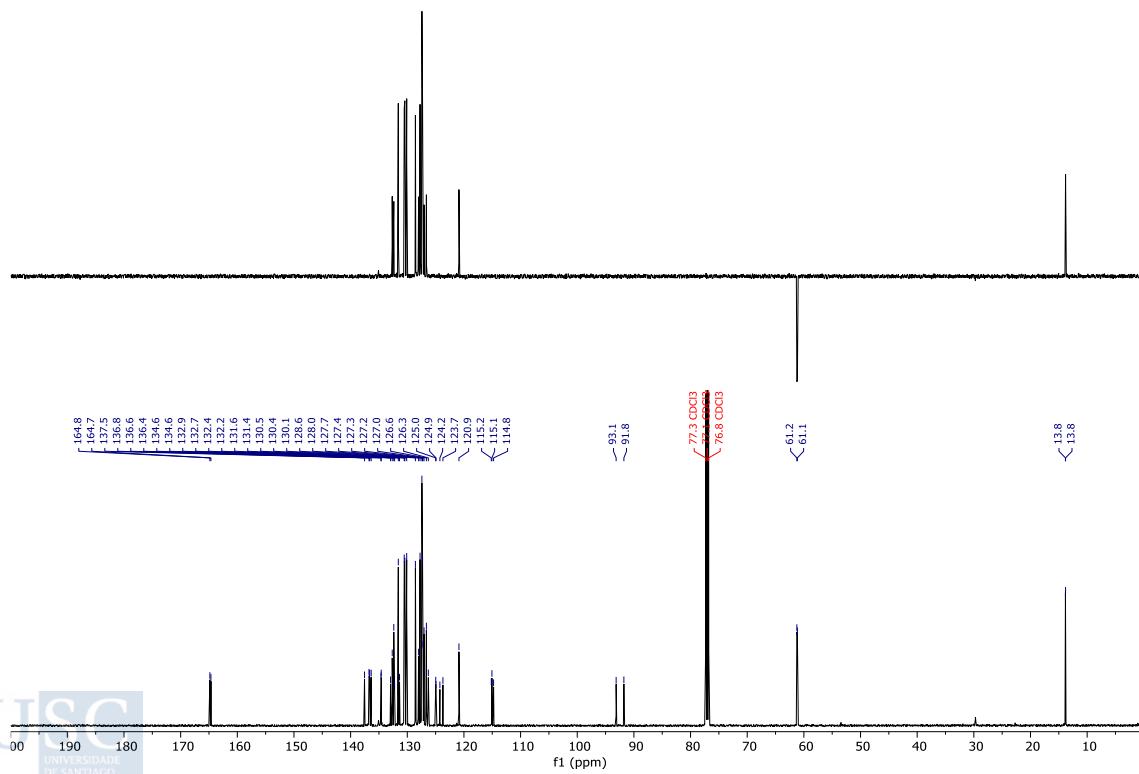
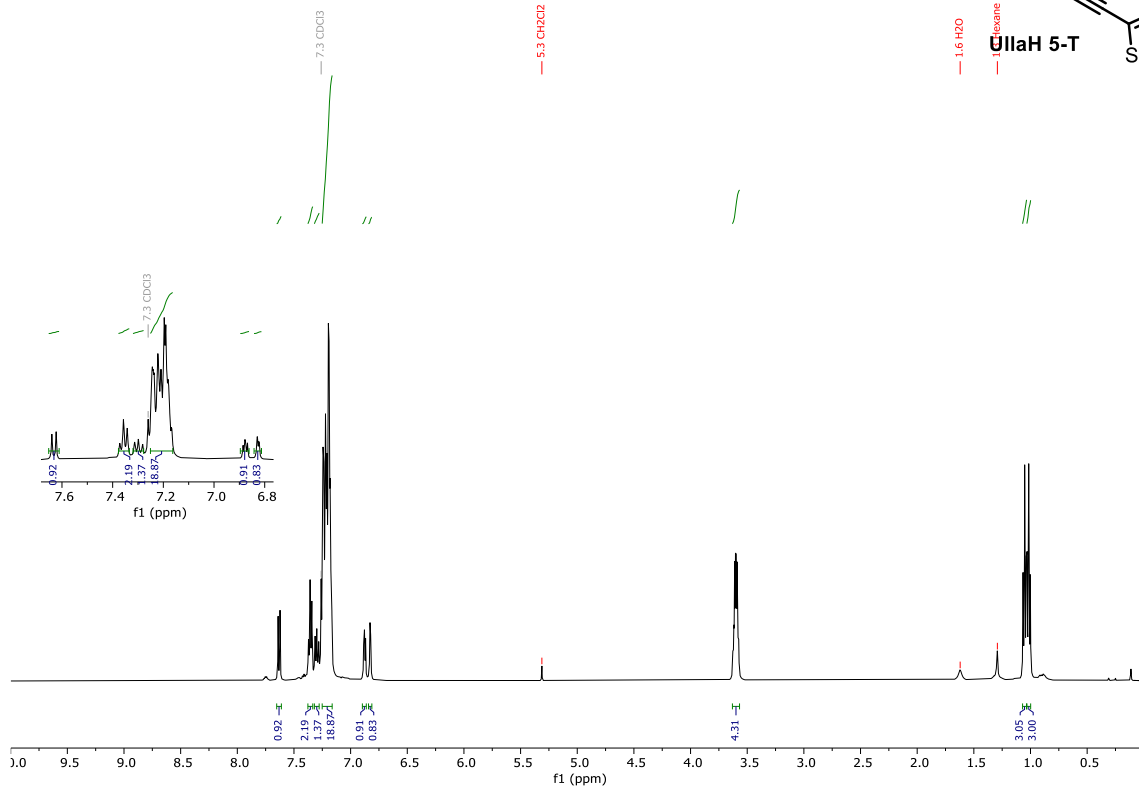
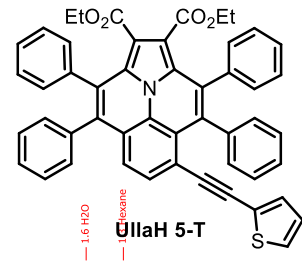


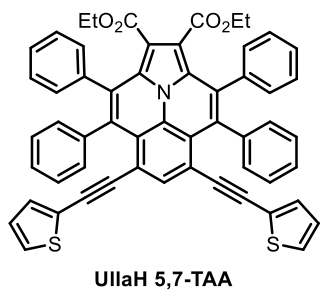


^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CD_2Cl_2

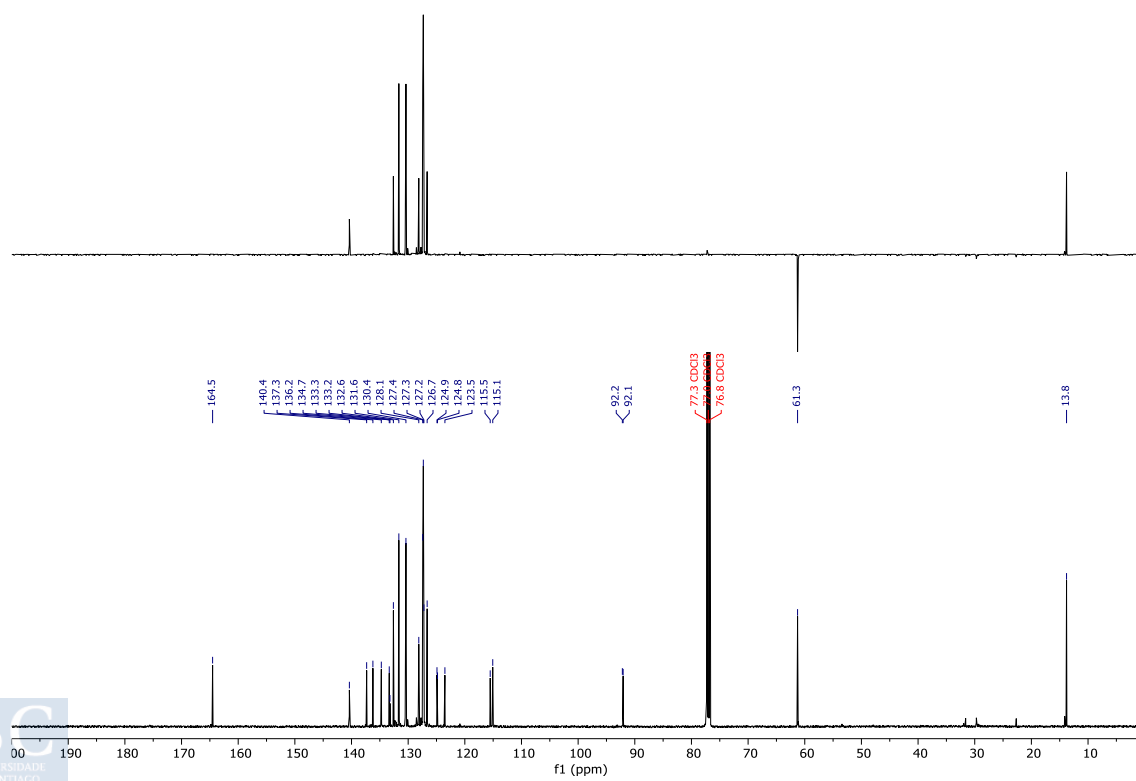
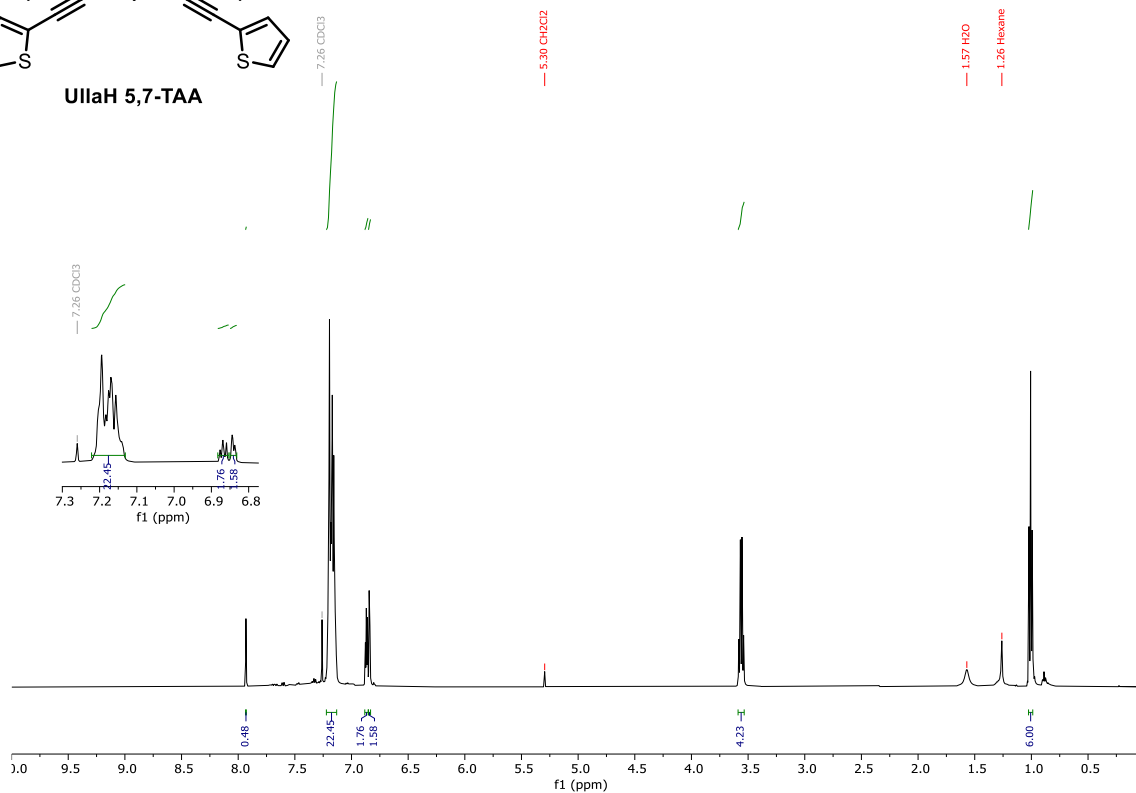


^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

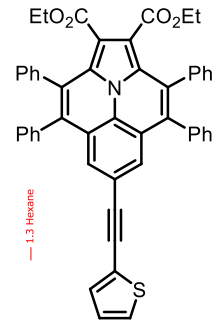




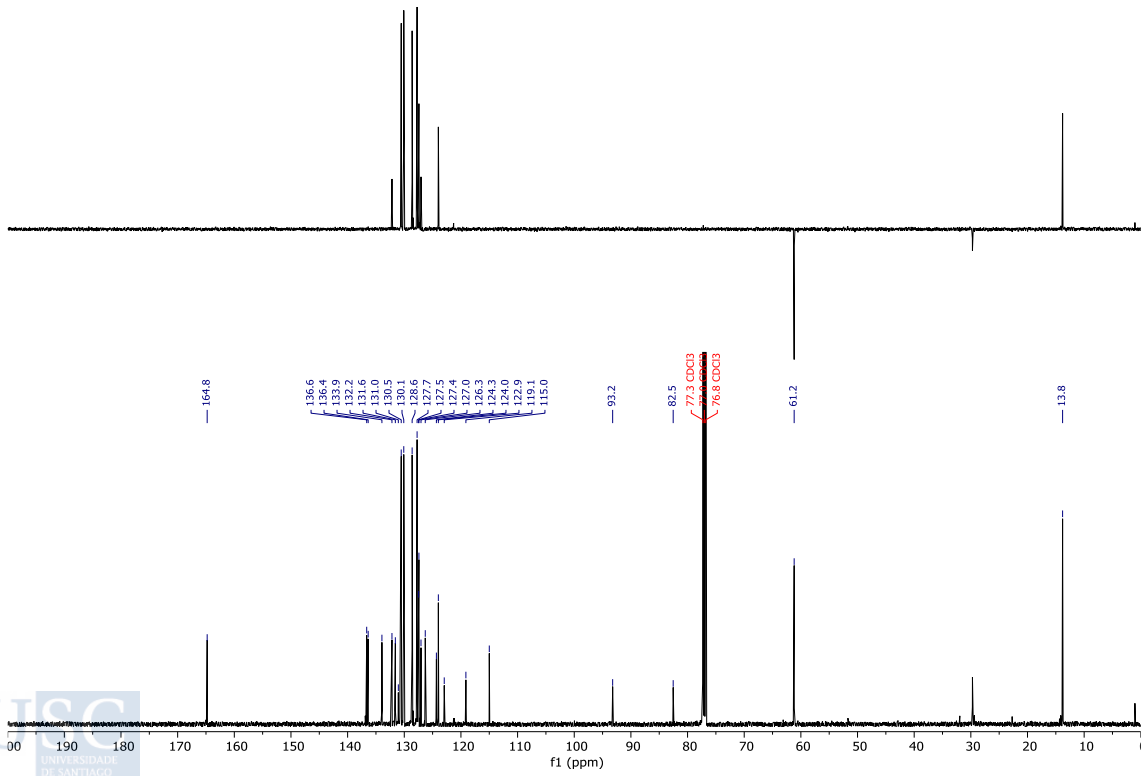
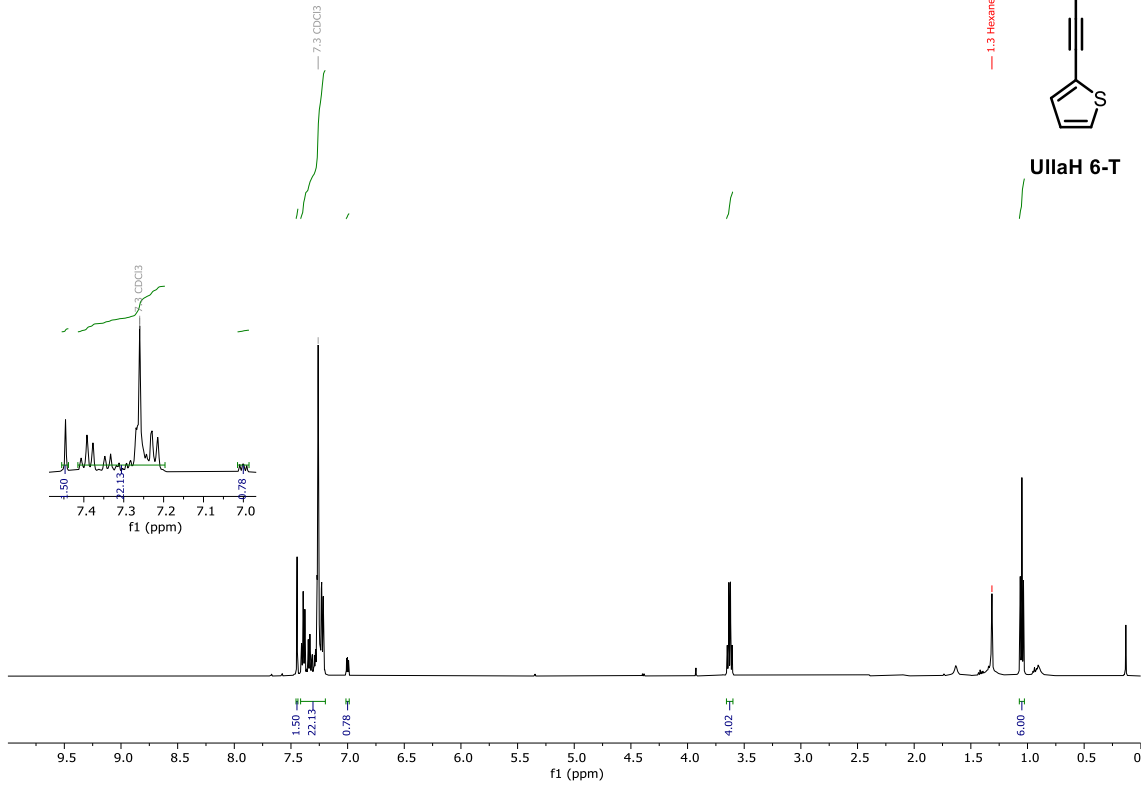
$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz), $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

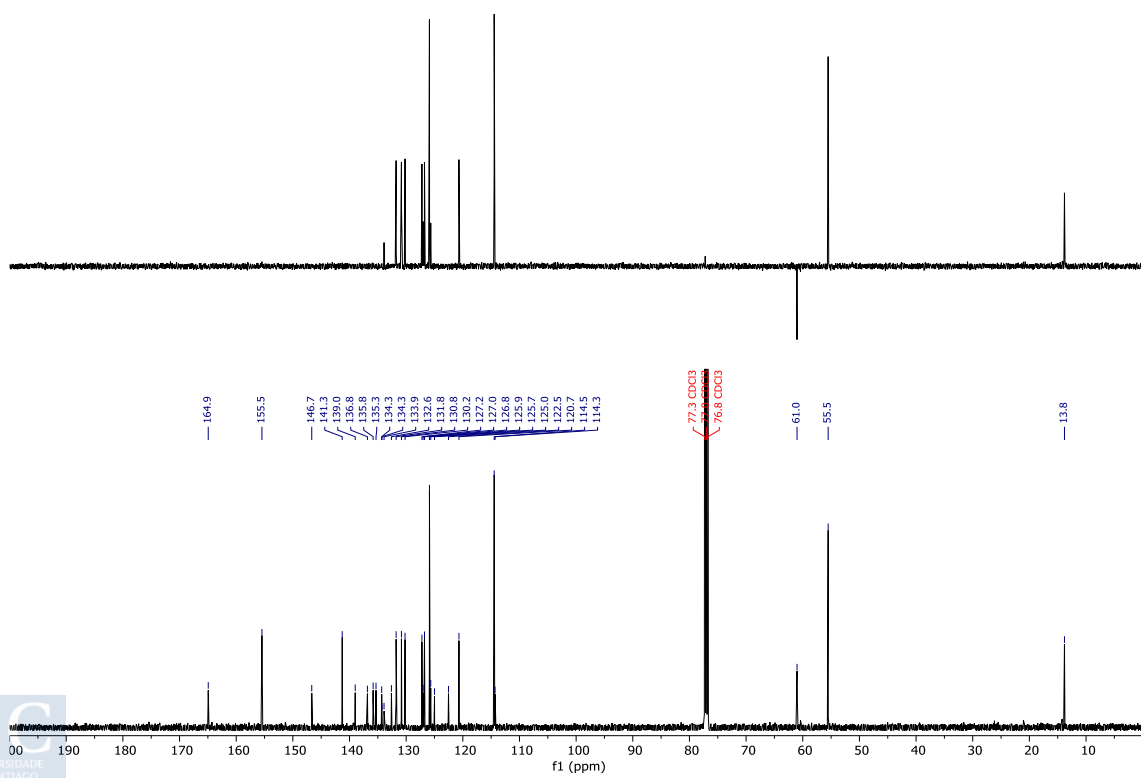
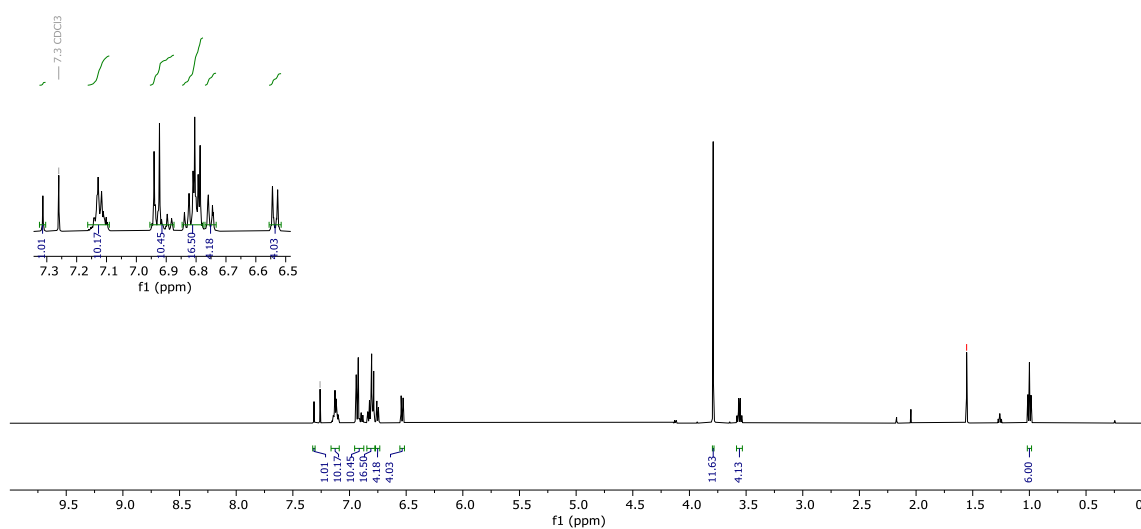
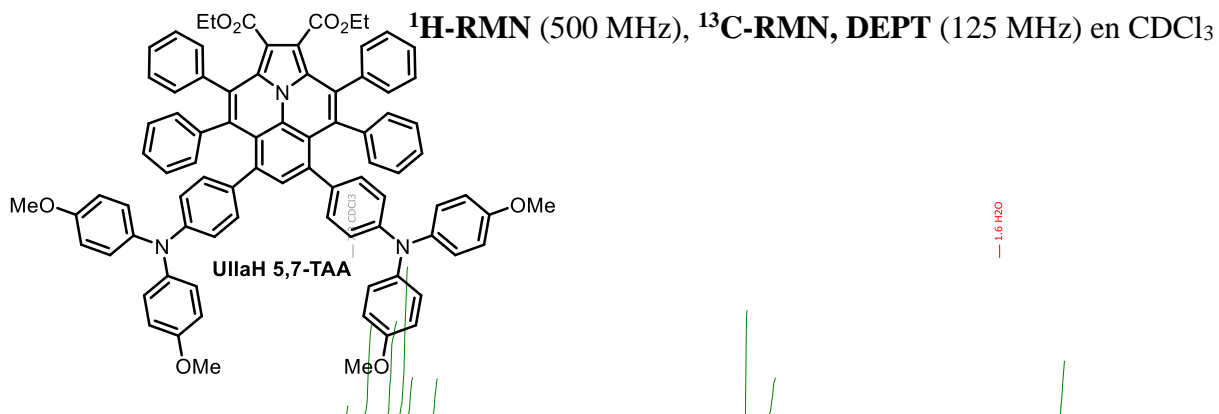


^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CDCl_3

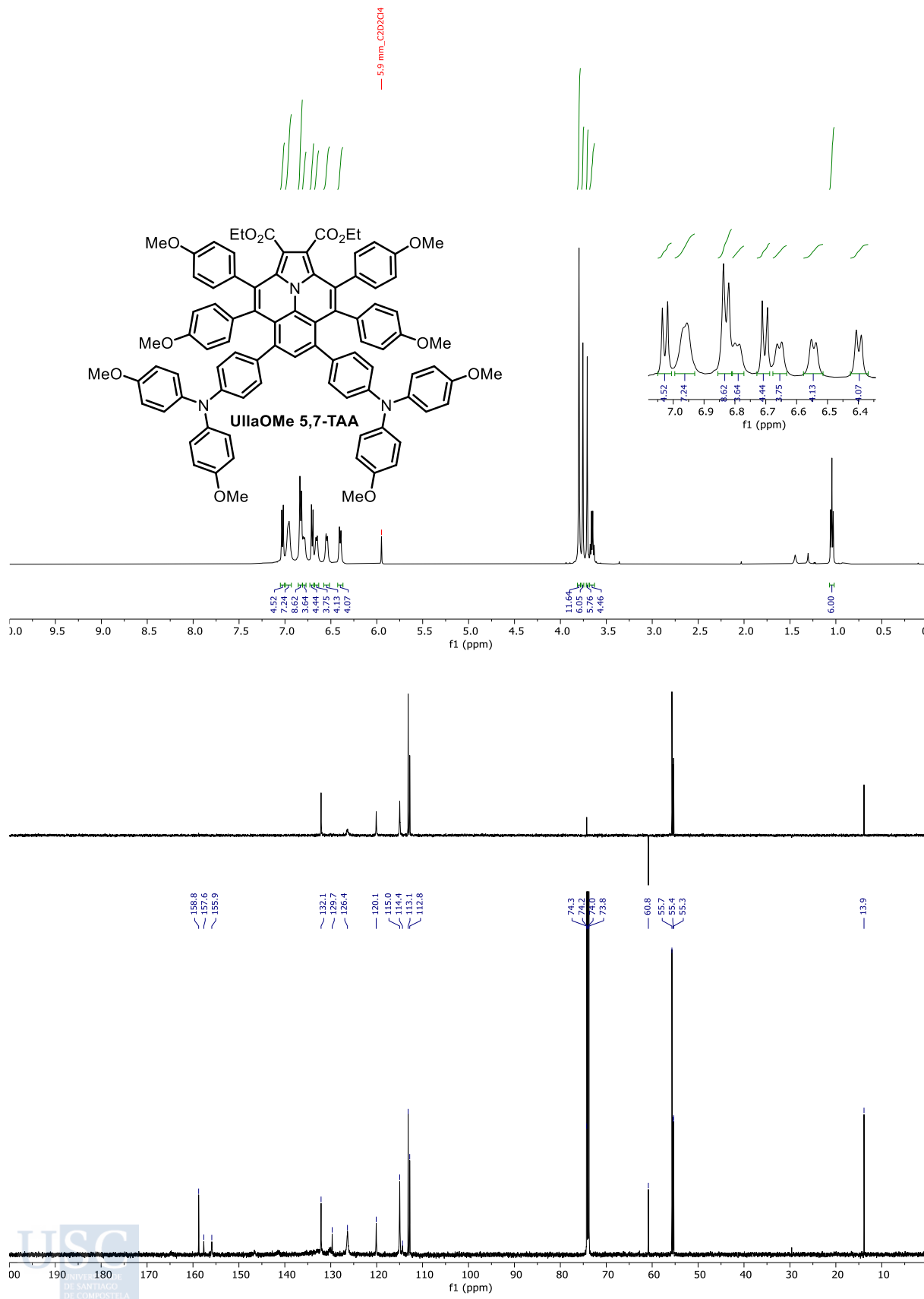


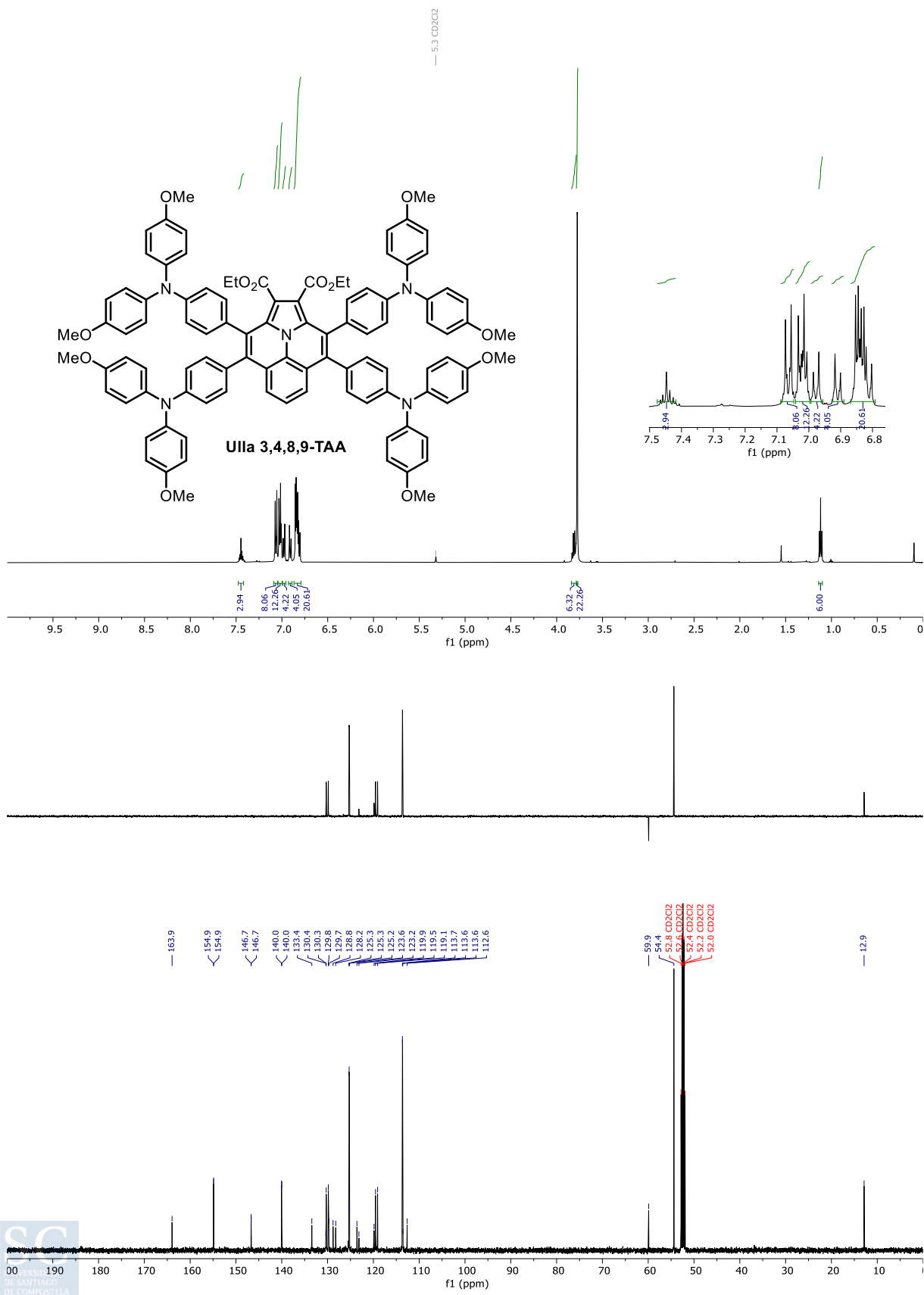
UllaH 6-T



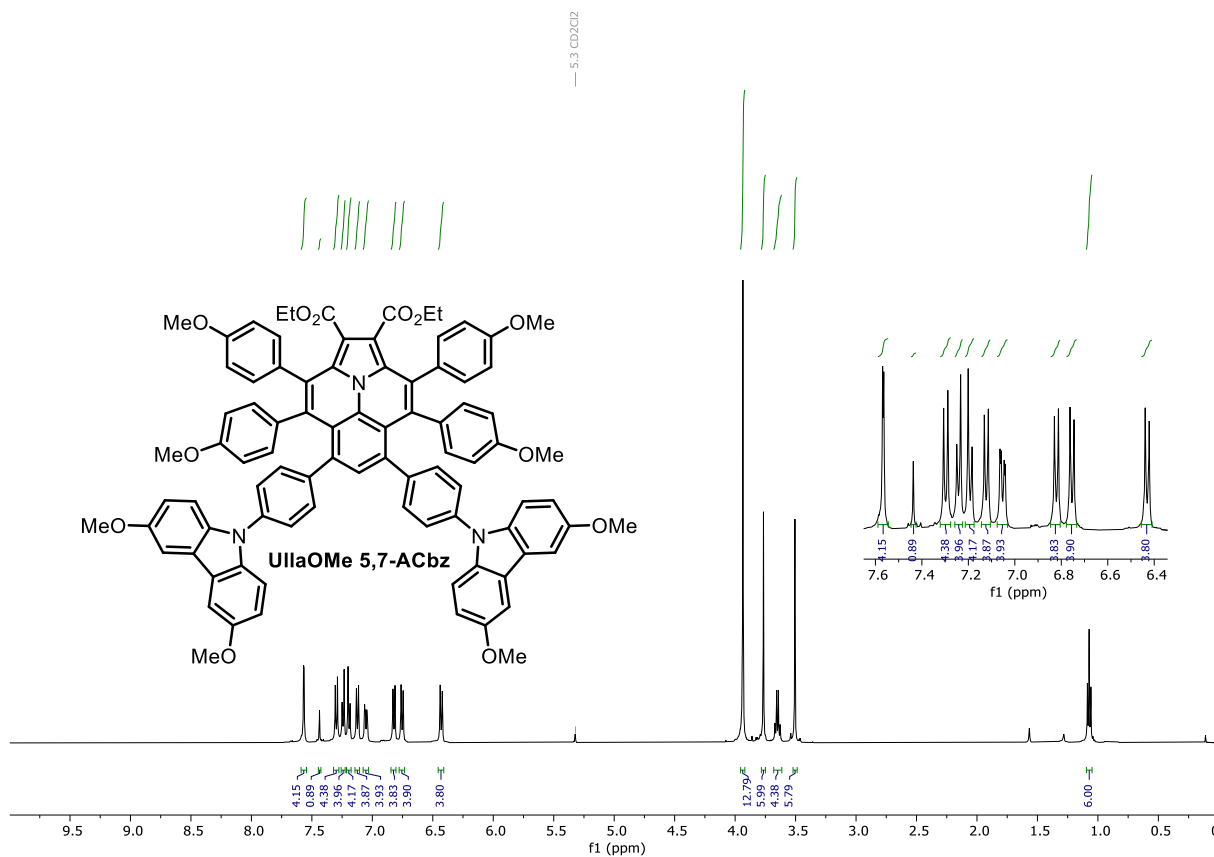


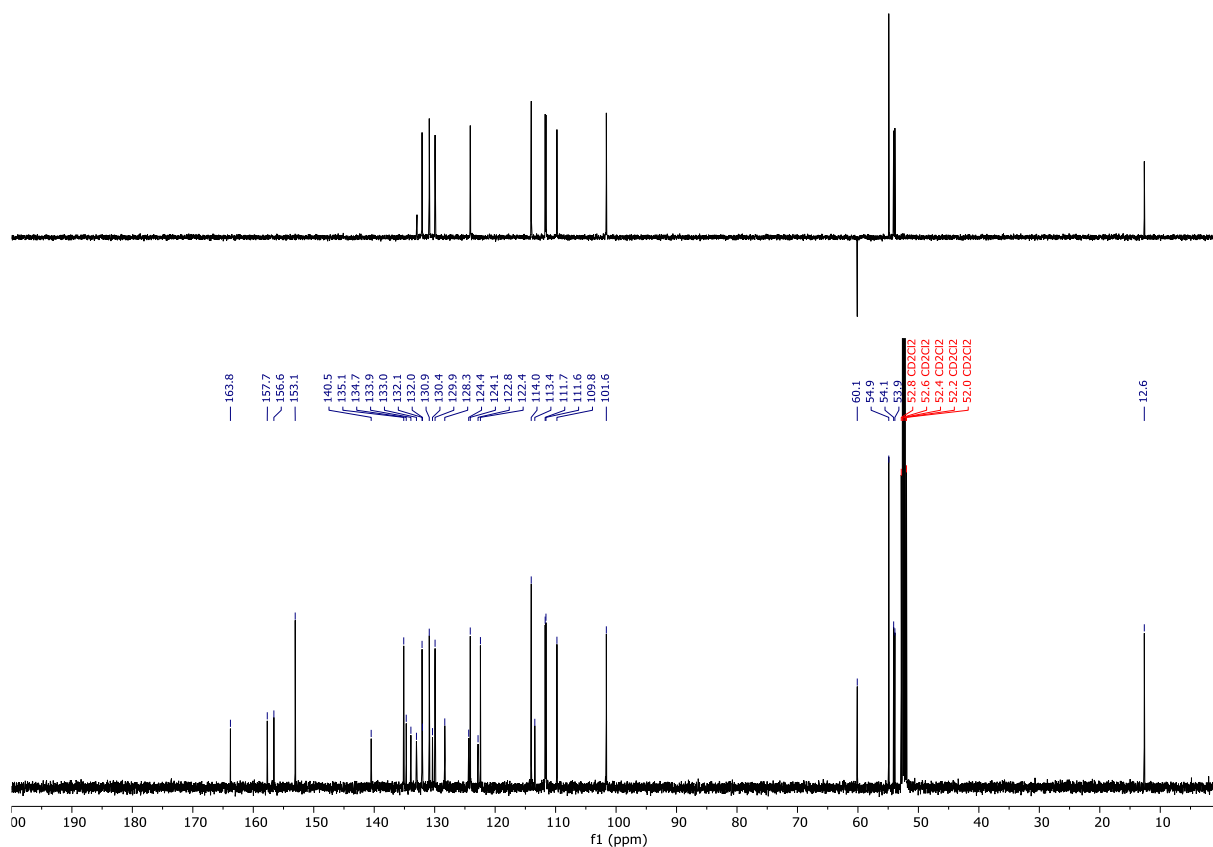
¹H-RMN (500 MHz), ¹³C-RMN, DEPT (125 MHz) en C₂D₂Cl₄



^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CD_2Cl_2 

^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN, DEPT (125 MHz) en CD_2Cl_2





7.2 ANEXO II: ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS Y DE EMISIÓN DE FLUORESCENCIA

Los espectros de absorción UV-Vis y emisión de fluorescencia han sido recogidos en disoluciones 10^{-5} M en DCM.

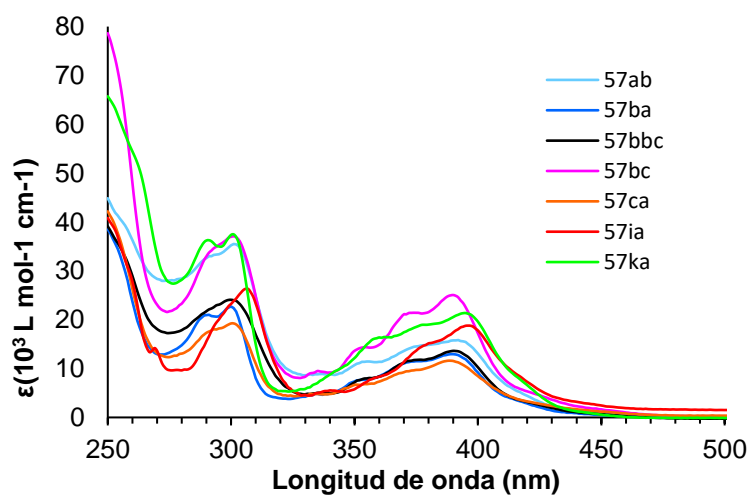


Figura 41. Espectros de absorción UV-Vis de las ullazinas 57ab, 57ba, 57bbc, 57bc, 57ca, 57ia y 57ka representados frente a la absorptividad molar.

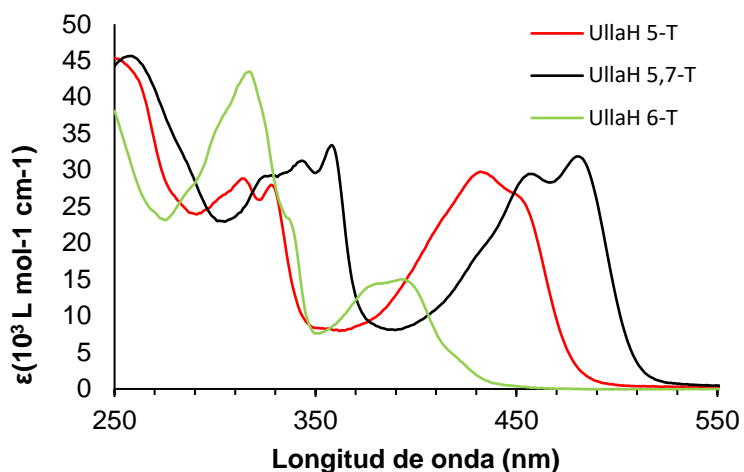


Figura 42. Espectros de absorción UV-Vis de las ullazinas UllaH 5-T, UllaH 5,7-T, y UllaH 6-T representados frente a la absorptividad molar.

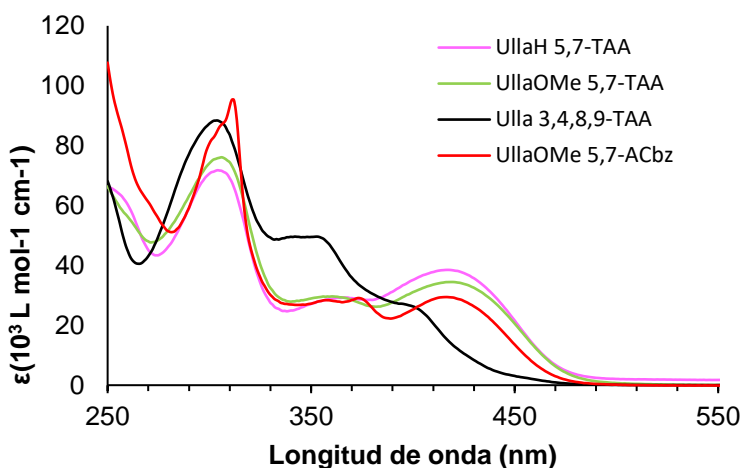


Figura 43. Espectros de absorción UV-Vis de las ullazinas UllaH 5,7-TAA, UllaOMe 5,7-TAA, Ulla 3,4,8,9-TAA y UllaOMe 5,7-ACbz representados frente a la absorptividad molar.

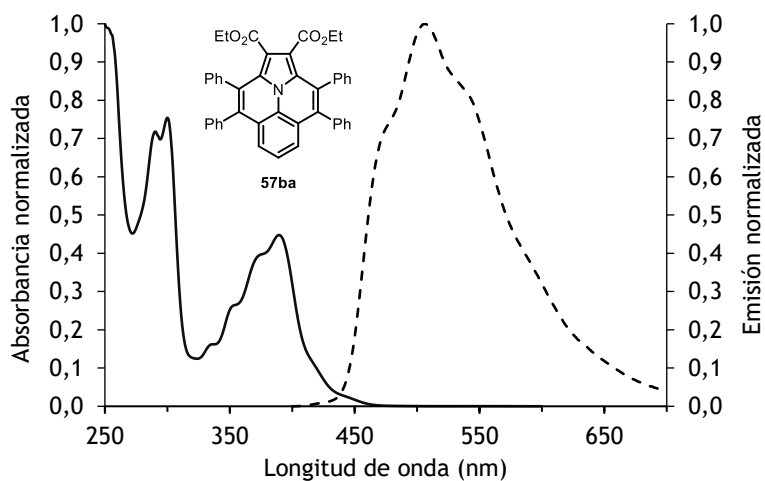


Figura 44. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina 57ba en DCM.

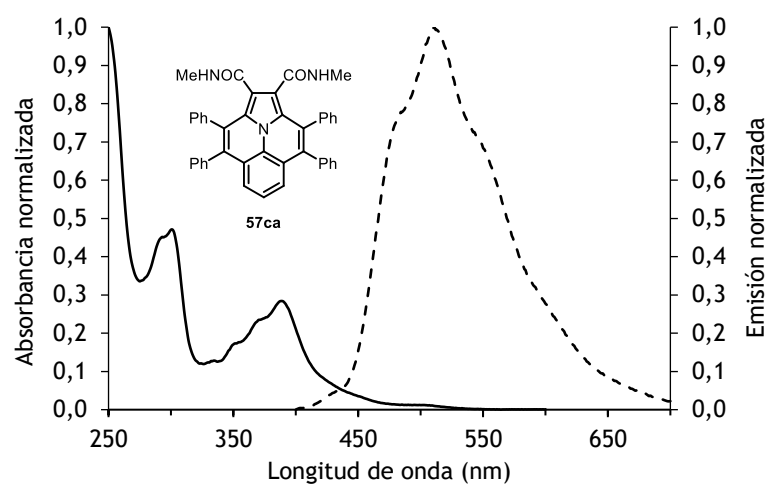


Figura 45. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **57ca** en DCM.

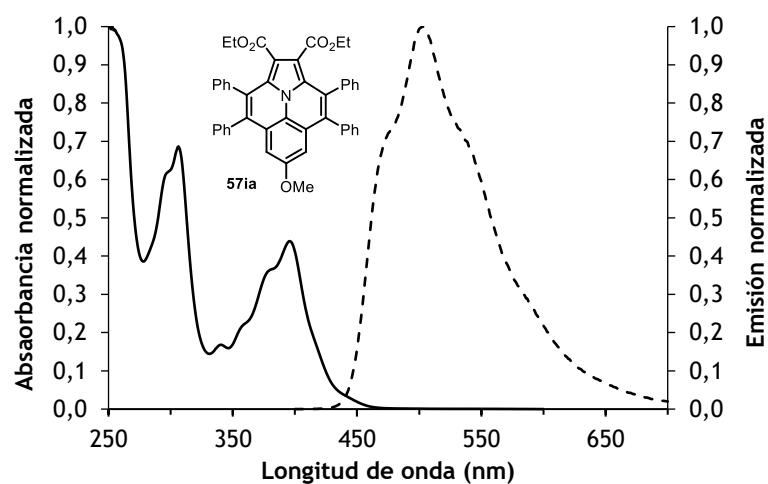


Figura 46. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **57ia** en DCM.

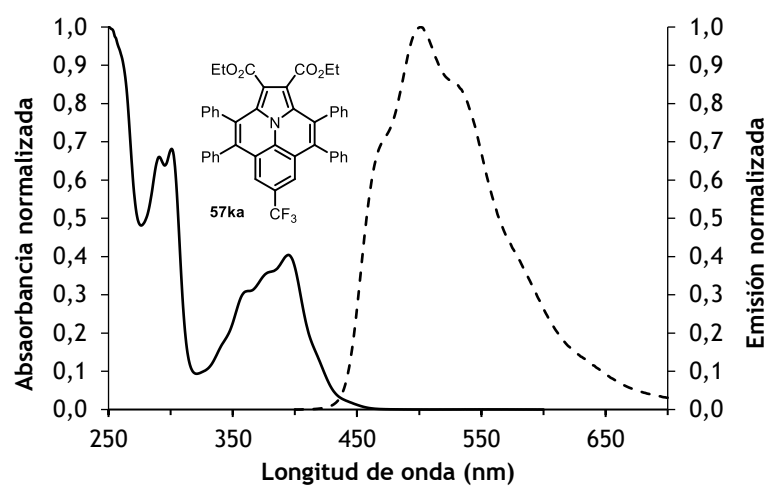


Figura 47. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **57ka** en DCM.

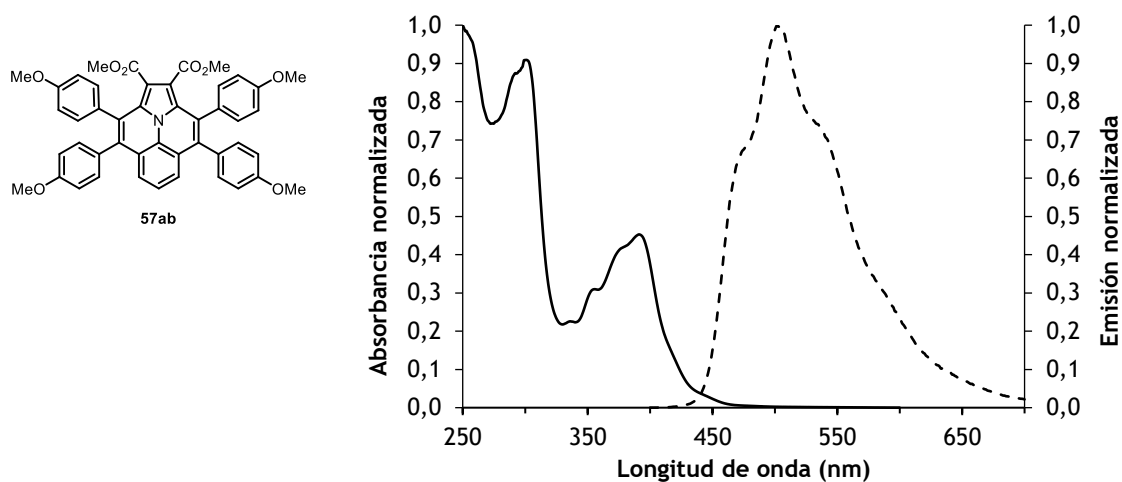


Figura 48. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **57ab** en DCM.

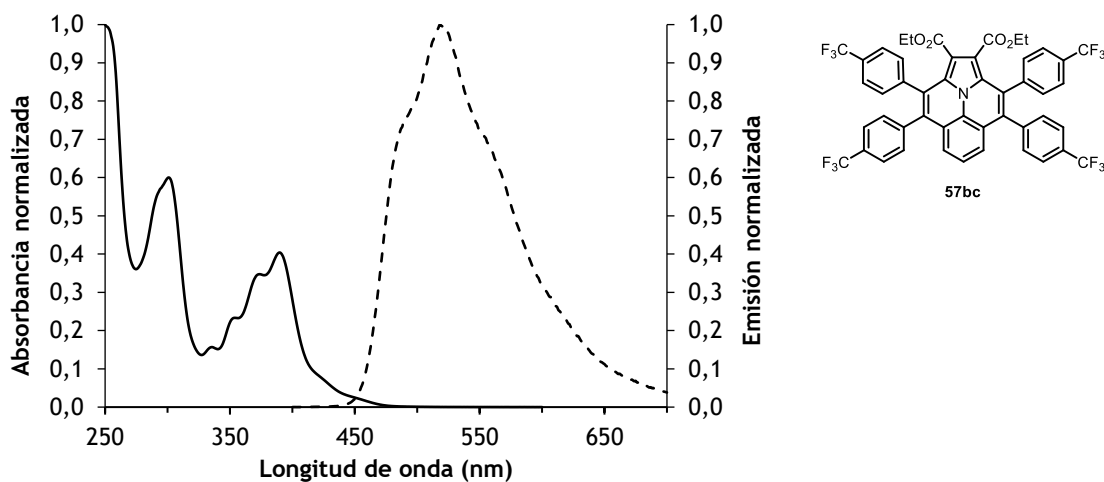


Figura 49. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **57bc** en DCM.

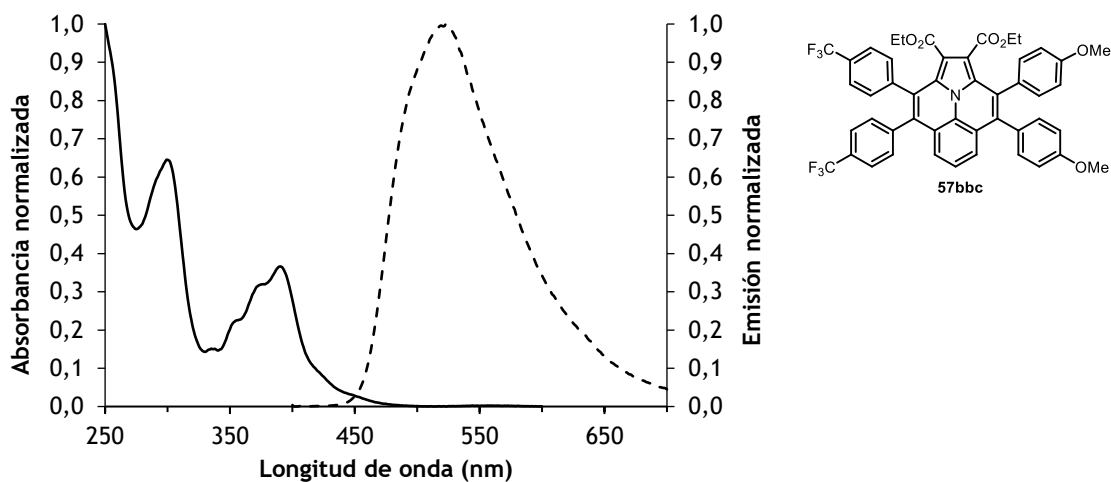


Figura 50. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **57bbc** en DCM.

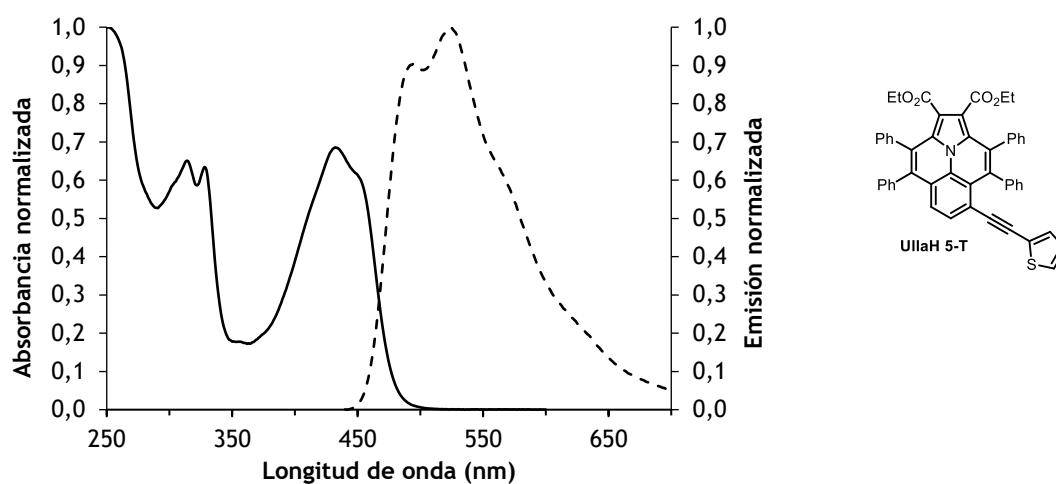


Figura 51. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina UllaH 5-T en DCM.

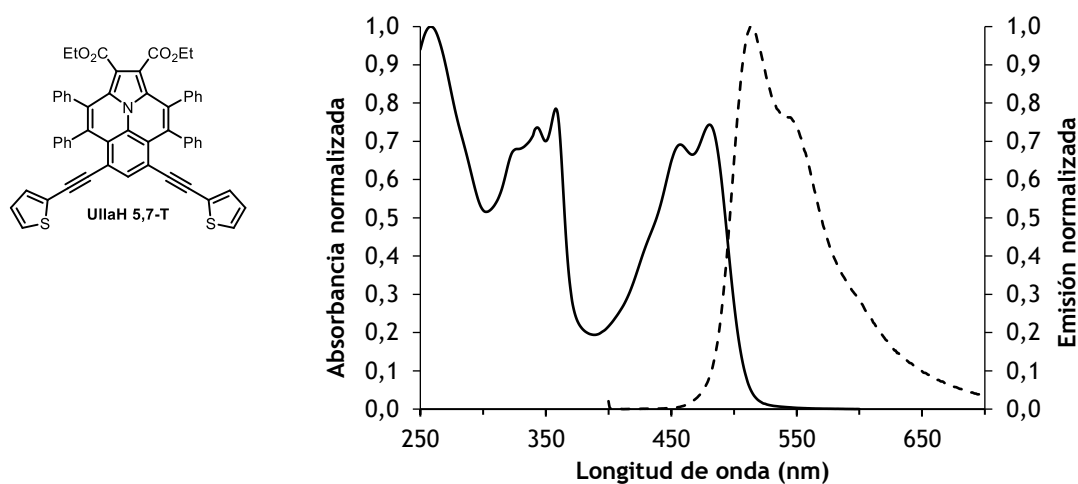


Figura 52. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina UllaH 5,7-T en DCM.

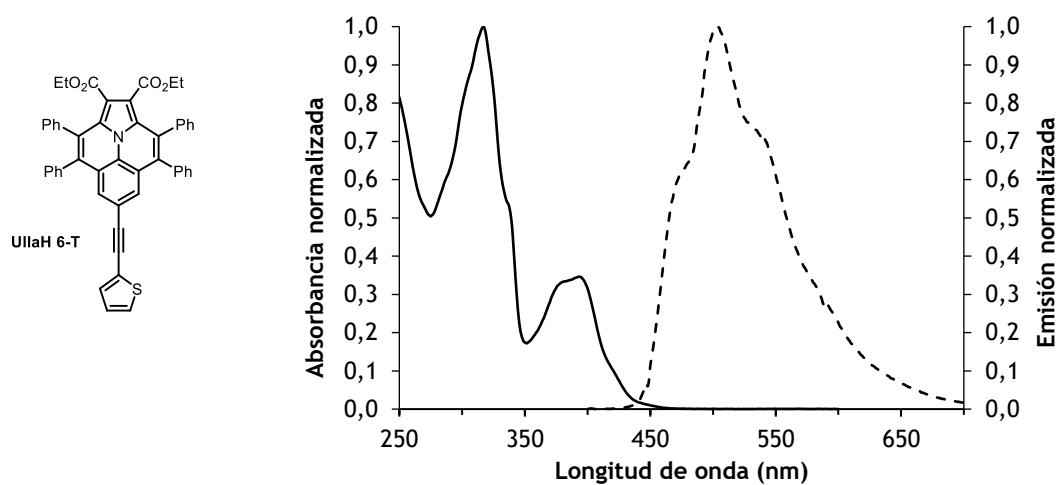


Figura 53. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina UllaH 6-T en DCM.

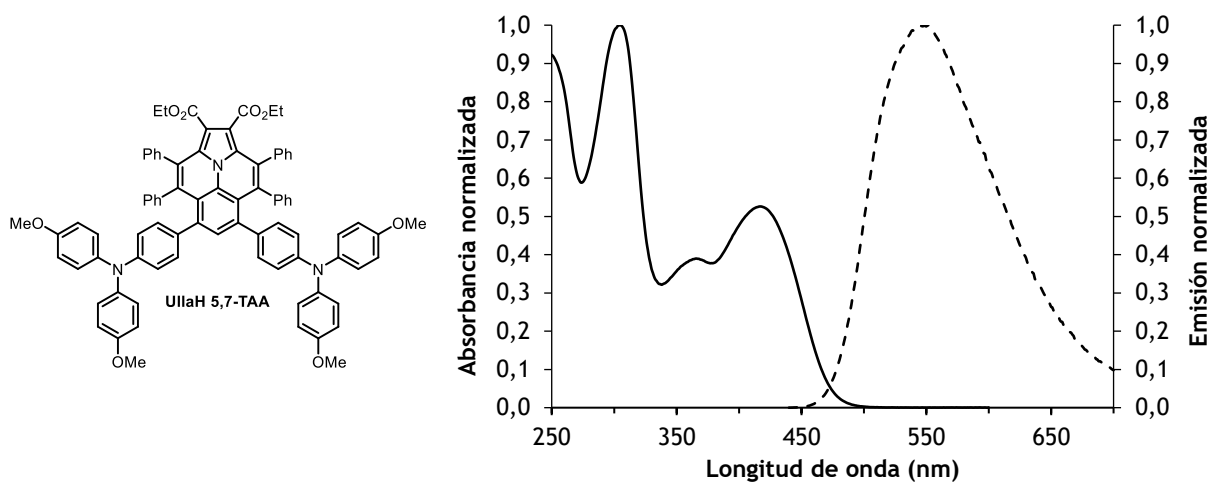


Figura 54. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina UllaH 5,7-TAA en DCM.

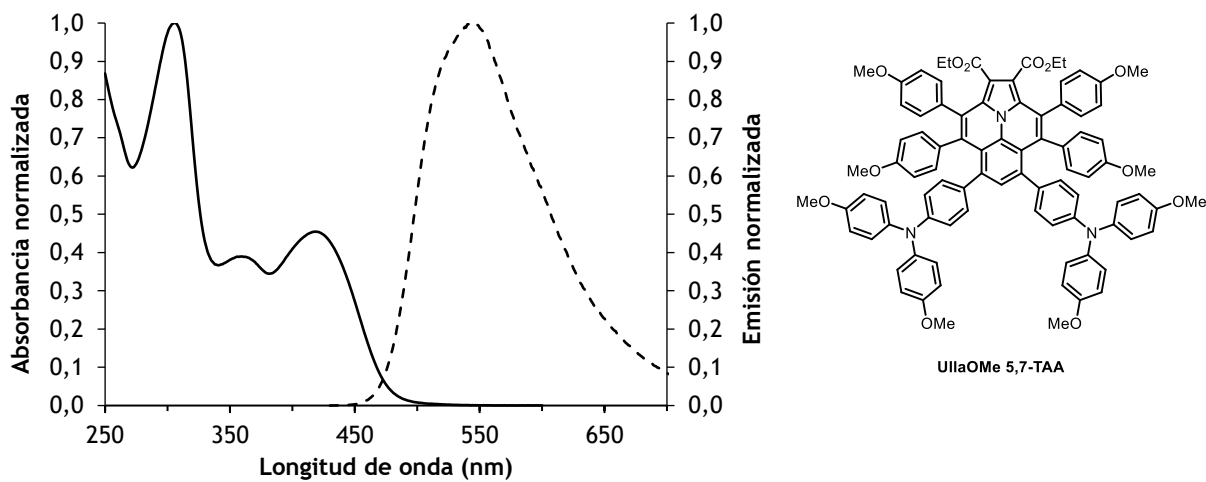


Figura 55. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina UllaOMe 5,7-TAA en DCM.

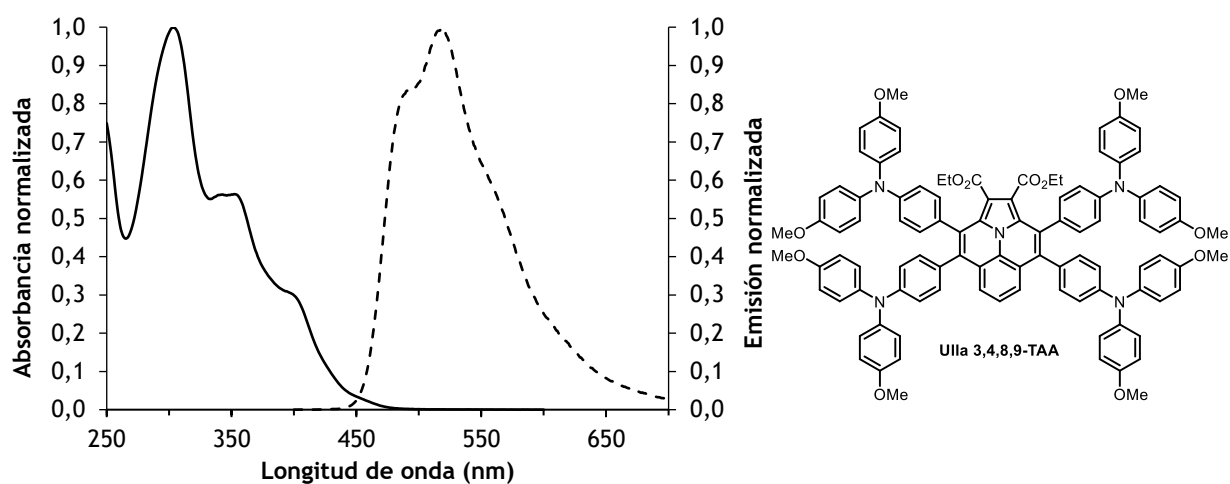


Figura 56. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina Ulla 3,4,8,9-TAA en DCM.

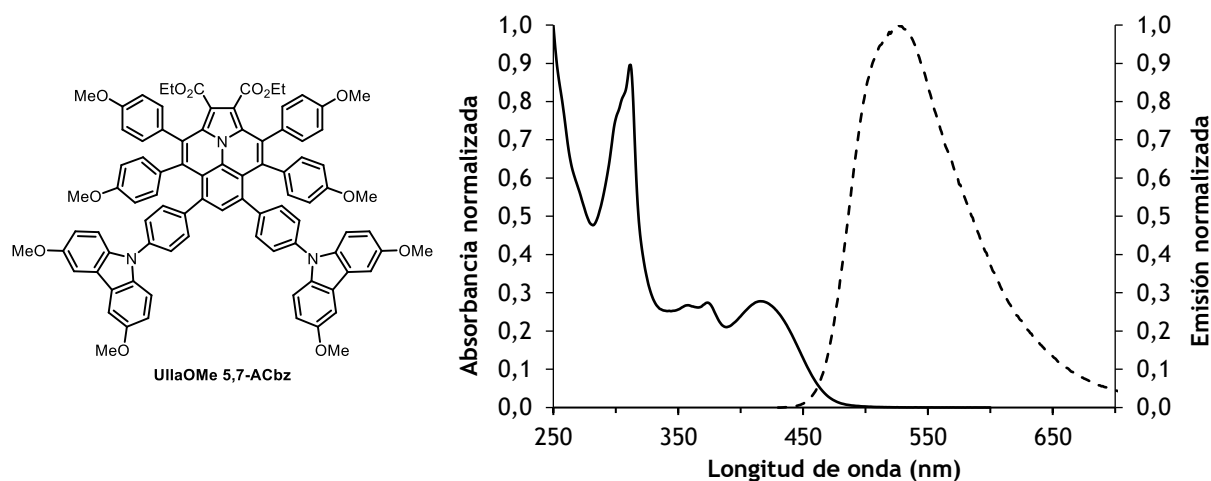


Figura 57. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina UllaOMe 5,7-TAA en DCM.

7.3 ANEXO III: VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Voltamograma cíclico de las ullazinas **57ba**, **57ia**, **57ka**, **57ab**, **57bc**, UllaH **5,7-T**, UllaOMe **5,7-TAA**, Ulla **3,4,8,9-TAA**, UllaOMe **5,7-ACbz** en DCM. Disolución 0,1 M de Bu₄NPF₆ como electrolito, electrodo de trabajo de grafito, (Ag/Ag⁺) como electrodo de referencia, y contraelectrodo de Pt, a una velocidad de 100 mV/s.

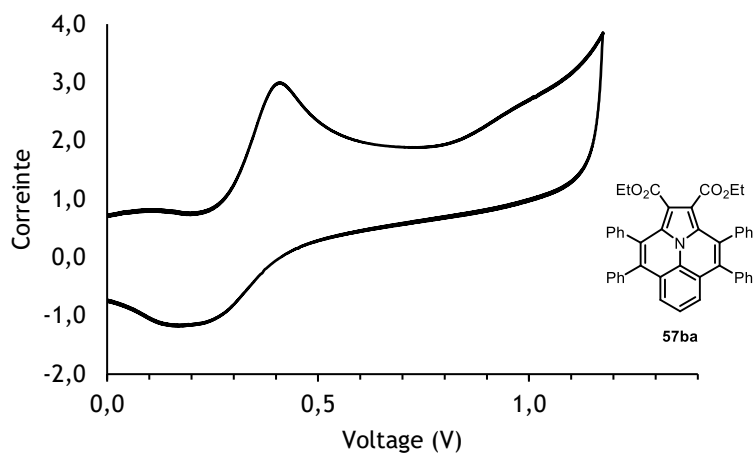


Figura 58. Voltamograma cíclico de la ullazina **57ba** referenciado al ferroceno.

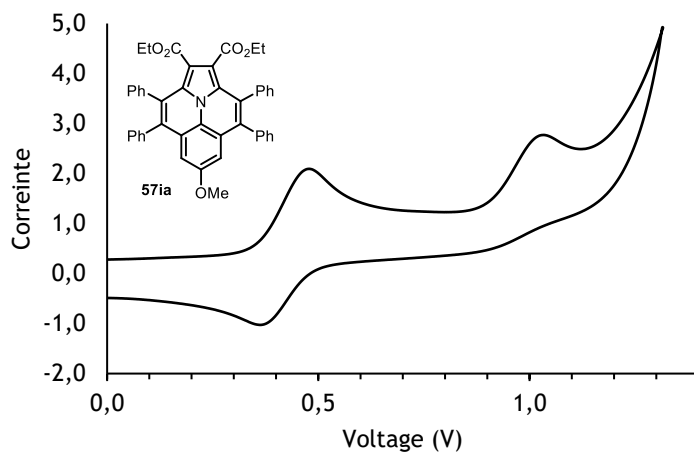


Figura 59. Voltamograma cíclico de la ullazina **57ia** referenciado al ferroceno.

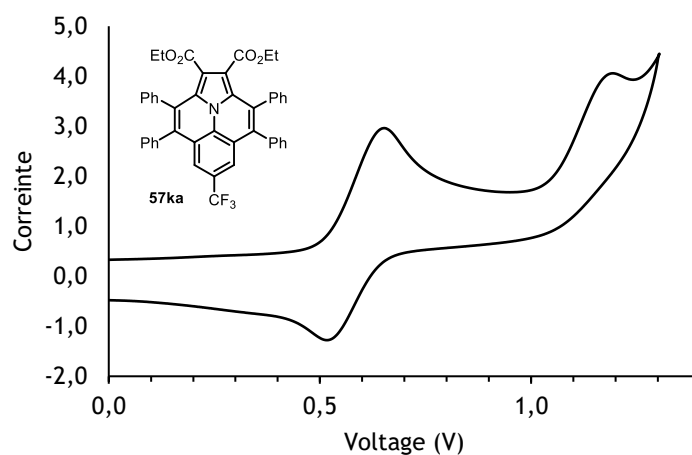


Figura 60. Voltamograma cíclico de la ullazina **57ka** referenciado al ferroceno.

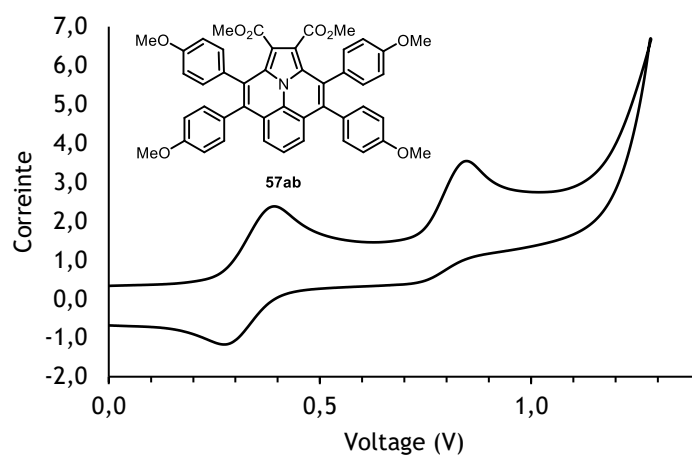


Figura 61. Voltamograma cíclico de la ullazina **57ab** referenciado al ferroceno.

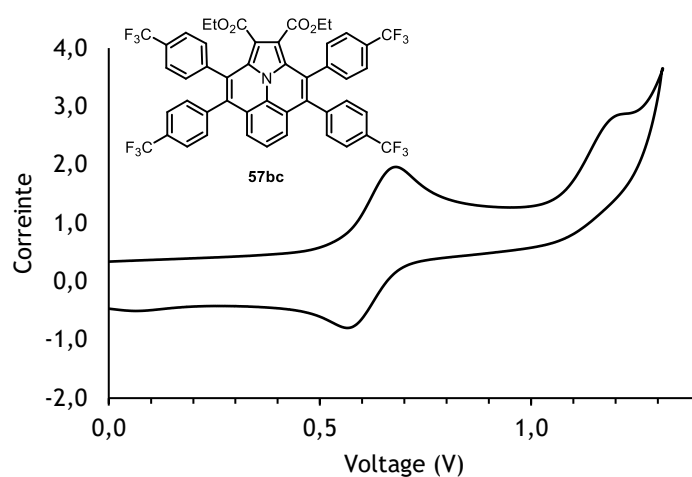


Figura 62. Voltamograma cíclico de la ullazina **57bc** referenciado al ferroceno.

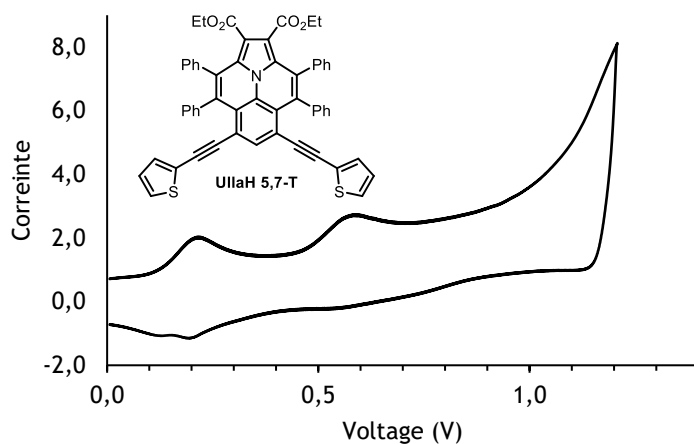


Figura 63. Voltamograma cíclico de la ullazina UllaH 5,7-T referenciado al ferroceno.

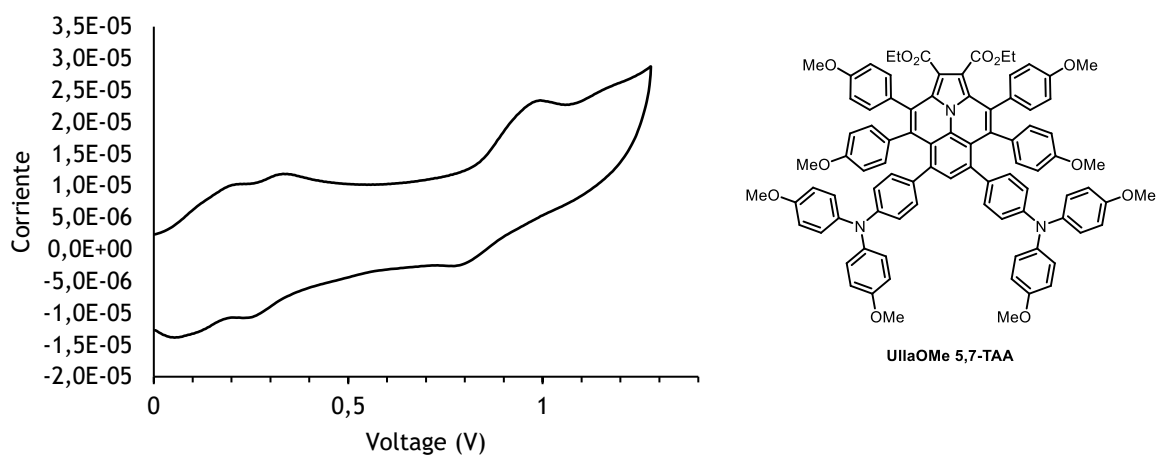


Figura 64. Voltamograma cíclico de la ullazina UllaOMe 5,7-TAA referenciado al ferroceno.

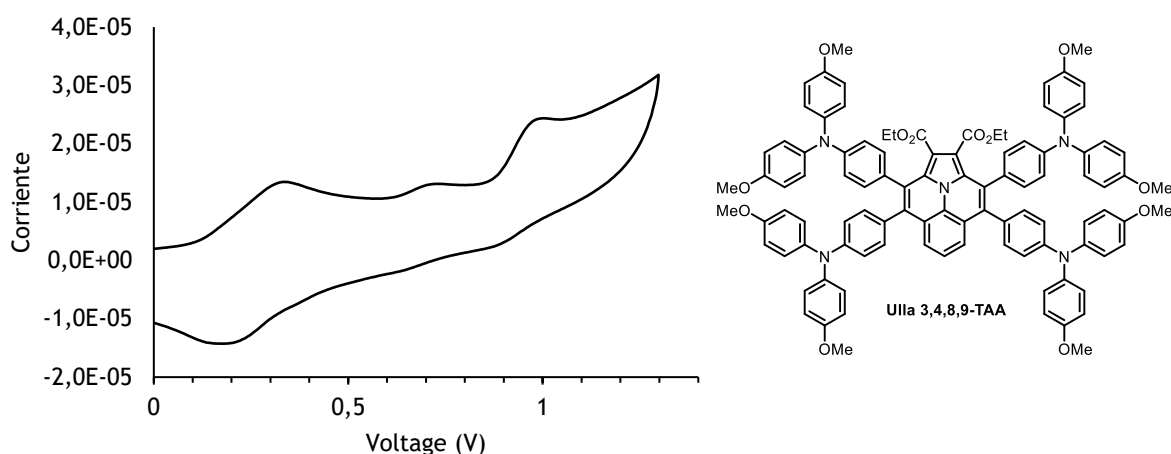


Figura 65. Voltamograma cíclico de la ullazina Ulla 3,4,8,9-TAA referenciado al ferroceno.

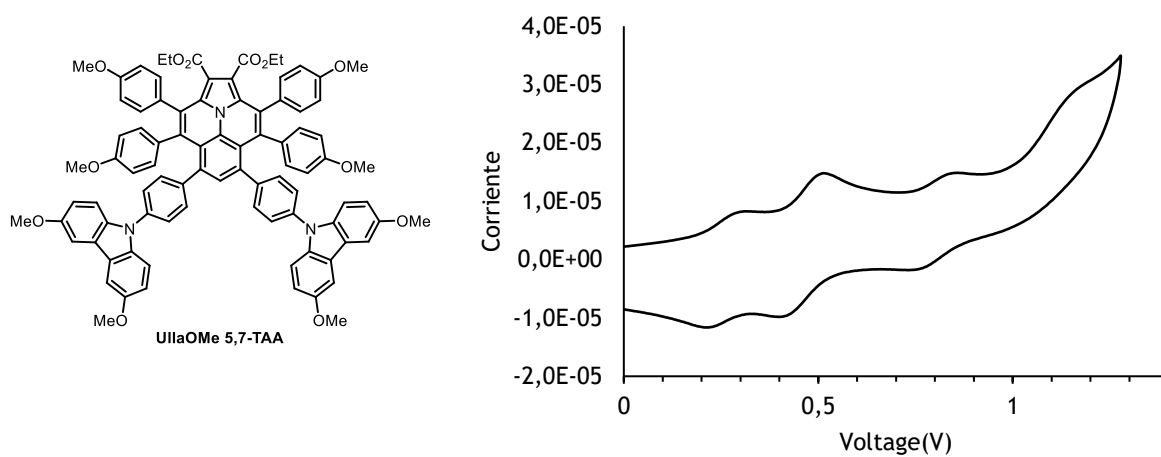


Figura 66. Voltamograma cíclico de la ullazina UllaOMe 5,7-TAA referenciado al ferroceno.

7.4 ANEXO IV: LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** HAPs dopados con aplicaciones en materiales electrónicos.
- Figura 2** Estructuras del pireno, ullazina, y su forma resonante imínica.
- Figura 3** a) Diseño estructural de un módulo de DSSC (imagen reproducida de la referencia 9 con permiso copyright). b) Funcionamiento de un dispositivo DSSC (imagen reproducida de la Wikipedia con permiso copyright).
- Figura 4** a) Transferencia electrónica entre el tinte y el semiconductor en DSSCs tipo n y p. b) Proceso de regeneración del tinte con el electrolito.
- Figura 5** Arquitectura del dispositivo fotovoltaico tipo PSC (imagen reproducida de la referencia 22 con permiso copyright).
- Figura 6** Funcionamiento esquemático de un dispositivo PSC (imagen reproducida de la referencia 20 con permiso copyright).
- Figura 7** Diagrama energético de los niveles de energía de los HTM y la perovskita para una buena extracción de huecos desde la perovskita al HTM y evitar la recombinación de carga bloqueando el paso de los electrones al HTM.
- Figura 8** Estructuras de los dopantes más comunes (imagen reproducida de la referencia 22 con permiso copyright).
- Figura 9** Estructura del Spiro-OMeTAD.
- Figura 10** Ejemplos de HAPs bencenoides y no bencenoides.
- Figura 11** Regiones periféricas en arenos policíclicos.
- Figura 12** Estructuras de Clar del tetraceno y el trifenileno.
- Figura 13** Formas mesoméricas de los acenos y fusión lateral de acenos mostrando la diferente estabilidad (imagen reproducida de la referencia 30 con permiso copyright).
- Figura 14** Estructuras del naftaleno y del pireno.
- Figura 15** Posiciones de sustitución del pireno.
- Figura 16** Ejemplos de materiales para electrónica orgánica basados en pireno.
- Figura 17** Derivados de pireno con arilaminas como HTMs.
- Figura 18** Ejemplos de ciclacinas.
- Figura 19** Estructuras resonantes de la ullazina que ilustran la transferencia de carga intramolecular (imagen reproducida de la referencia 61 con permiso copyright).
- Figura 20** HOMO y LUMO de la ullazina y del pireno (imagen reproducida de la referencia 58a con permiso copyright).
- Figura 21** Ejemplos de ullazinas usadas en células solares.
- Figura 22** *N*-arilpirroles **54a-54o** sintetizados.
- Figura 23** Estructura cristalina de las ullazinas **57aa** (izquierda) y **57cas-cl** (derecha). Los elipsoides fueron dibujados con un nivel de probabilidad del 50%.

- Figura 24** Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de las ullazinas **57ba** y **57ca** en DCM.
- Figura 25** Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de las ullazinas **57ia** y **57ka** en DCM.
- Figura 26** Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de las ullazinas **57ab**, **57bc** y **57bbc** en DCM.
- Figura 27** Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de las ullazinas **UllaH 5-T**, **UllaH 5,7-T** y **UllaH 6-T** en DCM.
- Figura 28** Espectros de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de las ullazinas **UllaH 5,7-TAA**, **UllaOMe 5,7-TAA**, **Ulla 3,4,8,9-TAA** y **UllaOMe 5,7-ACbz** en DCM.
- Figura 29** Diagrama energético de los niveles de energía de los HTM y la perovskita para una buena extracción de huecos desde la perovskita al HTM y evitar la recombinación de carga bloqueando el paso de los electrones al HTM.
- Figura 30** Voltamograma cíclico de las ullazinas **57ba**, **57ia**, **57ka**, **57ab** y **57bc** referenciado al ferroceno en DCM. Disolución 0,1 M de Bu₄NPF₆ como electrolito, electrodo de trabajo de grafito, (Ag/Ag⁺) como electrodo de referencia, y contraelectrodo de Pt, a una velocidad de 100 mV/s.
- Figura 31** Voltamograma cíclico de las ullazinas derivatizadas **UllaH 5,7-T**, **UllaOMe 5,7-TAA**, **Ulla 3,4,8,9-TAA** y **UllaOMe 5,7-ACbz** referenciado al ferroceno en DCM. Disolución 0,1 M de Bu₄NPF₆ como electrolito, electrodo de trabajo de grafito, (Ag/Ag⁺) como electrodo de referencia, y contraelectrodo de Pt, a una velocidad de 100 mV/s.
- Figura 32** Niveles de energía de los orbitales moleculares frontera de las ullazinas seleccionadas y el Spiro-OMeTAD.
- Figura 33** Arquitectura de las células solares de perovskita probadas para las ullazinas.
- Figura 34** Cristal de FTO cubierto con cinta adhesiva. b) Annealing del SnO₂.
- Figura 35** a) Células solares de perovskita con la **UllaOMe 5,7-TAA**. b) Equipo que imita la luz solar para la medición de los parámetros de los dispositivos fotovoltaicos.
- Figura 36** a) Curva J/V de las células solares fabricadas con la **UllaOMe 5,7-TAA** en función del tiempo de oxidación. b) Evolución de la eficiencia con el tiempo de oxidación de las células solares fabricadas con la **UllaOMe 5,7-TAA**.
- Figura 37** Curva J/V de las células solares fabricadas con la **UllaOMe 5,7-TAA** y el Spiro-OMeTAD de referencia.
- Figura 38** Estructura cristalina de la ullazina **57aa**. Los elipsoides fueron dibujados con un nivel de probabilidad del 50%.
- Figura 39** Estructura cristalina de la ullazina **57ca**. Los elipsoides fueron dibujados con un nivel de probabilidad del 50%.
- Figura 40** Estructura cristalina de la ullazina **UllaH 5,7-T**. Los elipsoides fueron dibujados con un nivel de probabilidad del 50%.

- Figura 41** Espectros de absorción UV-Vis de las ullazinas **57ab**, **57ba**, **57bbc**, **57bc**, **57ca**, **57ia** y **57ka** representados frente a la absortividad molar.
- Figura 42** Espectros de absorción UV-Vis de las ullazinas **UllaH 5-T**, **UllaH 5,7-T**, y **UllaH 6-T** representados frente a la absortividad molar.
- Figura 43** Espectros de absorción UV-Vis de las ullazinas **UllaH 5,7-TAA**, **UllaOMe 5,7-TAA**, **Ulla 3,4,8,9-TAA** y **UllaOMe 5,7-ACbz** representados frente a la absortividad molar.
- Figura 44** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **57ba** en DCM.
- Figura 45** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **57ca** en DCM.
- Figura 46** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **57ia** en DCM.
- Figura 47** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **57ka** en DCM.
- Figura 48** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **57ab** en DCM.
- Figura 49** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **57bc** en DCM.
- Figura 50** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **57bbc** en DCM.
- Figura 51** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **UllaH 5-T** en DCM.
- Figura 52** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **UllaH 5,7-T** en DCM.
- Figura 53** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **UllaH 6-T** en DCM.
- Figura 54** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **UllaH 5,7-TAA** en DCM.
- Figura 55** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **UllaOMe 5,7-TAA** en DCM.
- Figura 56** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **Ulla 3,4,8,9-TAA** en DCM.
- Figura 57** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de la ullazina **UllaOMe 5,7-TAA** en DCM.
- Figura 58** Voltamograma cíclico de la ullazina **57ba** referenciado al ferroceno.
- Figura 59** Voltamograma cíclico de la ullazina **57ia** referenciado al ferroceno.
- Figura 60** Voltamograma cíclico de la ullazina **57ka** referenciado al ferroceno.
- Figura 61** Voltamograma cíclico de la ullazina **57ab** referenciado al ferroceno.

- Figura 62** Voltamograma cíclico de la ullazina **57bc** referenciado al ferroceno.
- Figura 63** Voltamograma cíclico de la ullazina **UllaH 5,7-T** referenciado al ferroceno.
- Figura 64** Voltamograma cíclico de la ullazina **UlaOMe 5,7-TAA** referenciado al ferroceno.
- Figura 65** Voltamograma cíclico de la ullazina **Ulla 3,4,8,9-TAA** referenciado al ferroceno.
- Figura 66** Voltamograma cíclico de la ullazina **UllaOMe 5,7-TAA** referenciado al ferroceno.

7.5 ANEXO V: LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1** Doble anulación oxidante de *N*-arilpirroles con alquinos a ullazinas catalizada por Rh(III).
- Esquema 2** Síntesis de pireno de Weitzenböck.
- Esquema 3** Síntesis de ullazinas mediante una doble ciclación intramolecular tipo Friedel-Crafts de *N*-arilpirroles disustituídos.
- Esquema 4** Síntesis de ullazinas mediante una doble ciclación intermolecular de *N*-arilpirroles con alquinos promovida por sales de Cr(III).
- Esquema 5** Síntesis de ullazinas mediante una doble ciclación intramolecular tipo Friedel-Crafts con sales de diazonio.
- Esquema 6** Síntesis de ullazinas mediante anulaciones intermoleculares de *N*-arilpirroles dibromados con alquinos y arinos catalizadas por metales.
- Esquema 7** Síntesis de ullazinas mediante cicloadiciones 1,3-dipolares entre iluros de azometino y dipolarófilos.
- Esquema 8** Diagrama general de funcionalización de enlaces Csp²-H catalizada por metales.
- Esquema 9** Esquema general de anulación oxidante mediante activación C-H catalizada por complejos metálicos.
- Esquema 10** Naftil- y antrilazoles a partir de anulaciones oxidantes de fenilazoles y alquinos internos catalizadas por Rh(III).
- Esquema 11** Sistema catalítico Rh/O₂ para la anulación/activación C-H oxidativa.
- Esquema 12** Activación/anulación C-H múltiple catalizada por Rh(III).
- Esquema 13** Activación/anulación C-H múltiple de *N*-arilpiridinos con alquinos catalizada por Rh(III).
- Esquema 14** Formación de heterociclos pirazólicos neutros y catiónicos mediante catálisis de Rh(III) selectiva a los disolventes.
- Esquema 15** Activación/anulación C-H de arilimidazoles con alquinos catalizada por Rh(III).
- Esquema 16** Activación/anulación C-H múltiple catalizada por Rh(III) del *N*-fenilimidazol a benzoimidazoquinolizinas.
- Esquema 17** Activación/anulación C-H de 2-arilbenzimidazoles con alquinos catalizada por Rh(III).
- Esquema 18** Pirroloquinolinas mediante anulación oxidante de *N*-fenilpirroles y alquinos catalizada por Rh(III).
- Esquema 19** Indolizinoquinolinas mediante anulación oxidante de pirroloquinolinas y alquinos catalizada por Rh(III).
- Esquema 20** Síntesis de ullazinas mediante una doble anulación oxidante entre *N*-arilpirroles y alquinos catalizada por complejos metálicos.
- Esquema 21** Síntesis de los *N*-arilpirroles 54a-54o.

- Esquema 22** Anulación oxidante [4+2] de la pirroloquinolina **56aa** y difenilacetileno **55a** catalizada por $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$.
- Esquema 23** Condiciones: **54** (0,2 mmol), **55a** (0,64 mmol), $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tolueno, en atmósfera inerte de Ar. Rendimientos aislados.
- Esquema 24** Anulación oxidante de la 3-metilcarboxamida N-metilpirrol y difenilacetileno vía activación C-H/C-N catalizada por $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$.
- Esquema 25** Condiciones: **54** (0,2 mmol), **55a** (0,64 mmol), $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tolueno, en atmósfera inerte de Ar. Rendimientos aislados. ^a Obtenido en una mezcla inseparable con la ullazina **57ba** (62%).
- Esquema 26** Condiciones: **54** (0,2 mmol), **55** (0,64 mmol), $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tolueno, en atmósfera inerte de Ar. Rendimientos aislados.
- Esquema 27** Propuesta mecanística para la doble anulación oxidante [4+2] entre *N*-arilpirroles y alquinos a ullazinas catalizado por complejos de Rh(III).
- Esquema 28** Bromación electrofílica de las ullazinas **57ba** y **57bb**.
- Esquema 29** Formilación Vilsmeier-Haack de la ullazina **57ba**.
- Esquema 30** Reacciones Sonogashira sobre las ullazinas mono y dibromadas.
- Esquema 31** Reacciones de Suzuki de las ullazinas **59** y **62** con el boronato **61**. Reacción Buchwald-Hartwig del derivado tetrabromado **57bh** con la diarilamina **63**.
- Esquema 32** Reacción de Suzuki de la ullazina **62** y el ácido fenilcarbazol borónico **64**.

7.6 ANEXO VI: LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Optimización de la anulación oxidante [4+2] entre 54a y 55a catalizada por $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$.
Tabla 2	Estudio del efecto de la temperatura y tiempo en la reacción.
Tabla 3	Estudio del efecto de la cantidad de alquino y del oxidante en el transcurso de la reacción.
Tabla 4	Estudio del efecto de aditivos y disolventes en el transcurso de la reacción.
Tabla 5	Estudio de la influencia del catalizador y de la concentración en el transcurso de la reacción.
Tabla 6	Estudio de cantidad de catalizador añadida en el transcurso de la reacción.
Tabla 7	Condiciones probadas en microondas (MW).
Tabla 8	Datos espectroscópicos de las ullazinas seleccionadas.
Tabla 9	Datos electroquímicos de las ullazinas seleccionadas.
Tabla 10	Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos PSC con la UllaOMe 5,7-TAA .
Tabla 11	Datos cristalográficos para la ullazina 57aa .
Tabla 12	Datos cristalográficos para la ullazina 57ca .
Tabla 13	Datos cristalográficos para la ullazina UllaH 5,7-T .

7.7 ANEXO VII: LISTA DE PUBLICACIONES

One-Pot Rh(III)-Catalyzed Twofold C-H Activation/Oxidative Annulation of *N*-Arylpyrroles with Alkynes to Fluorescent Ullazines.

Sergio Otero-Riesgo, Jesús A. Varela, Carlos Saá, *Advanced Synthesis and Catalysis*, volume 366, páginas 2312-2323, 2024.

DOI: <https://doi.org/10.1002/adsc.202400043>

Contribución específica en la publicación:

Conceptualización, metodología e investigación. Participación en el diseño de la metodología y contextualización. Ejecución de la parte experimental: síntesis y caracterización de los productos, planificación de los experimentos, preparación y caracterización de las sustancias de partida y catalizadores organometálicos. Análisis de los datos obtenidos en los distintos experimentos y participación en la toma de decisiones. Creación de figuras y esquemas.

Índices de calidad:

La revista dónde fue publicada parte de la sección 3 de esta tesis presenta actualmente un índice de impacto de 4,4 (2023, Clarivate) y un índice CiteScore de 9,4 (2023, Scopus). Además se posiciona en el cuartil 1 (Q1) en química orgánica y en el cuartil 2 (Q2) en catálisis (SJR 2023 1.02) calculado por Scimago:

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=22669&tip=sid&clean=0>

Autorización de la revista:

La revista *Advanced Synthesis and Catalysis*, perteneciente a la editorial Wiley-VCH Verlag, donde se ha publicado parte de la sección 3, permite la reutilización del artículo publicado en la modalidad “open access” por parte del autor como parte de su tesis doctoral (se adjunta la licencia).



Research Article |  Open Access | 

One-Pot Rh(III)-Catalyzed Twofold C–H Activation/Oxidative Annulation of *N*-Arylpyrroles with Alkynes to Fluorescent Ullazines

Sergio Otero-Riesgo, Jesús A. Varela , Carlos Saá 

First published: 27 March 2024 | <https://doi.org/10.1002/adsc.202400043> | Citations: 1

**JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Oct 02, 2024

This Agreement between Sergio Otero Riesgo ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	5881030447229
License date	Oct 02, 2024
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Advanced Synthesis & Catalysis
Licensed Content Title	One-Pot Rh(III)-Catalyzed Twofold C–H Activation/Oxidative Annulation of N-Arylpyrroles with Alkynes to Fluorescent Ullazines
Licensed Content Author	Sergio Otero-Riesgo, Jesús A. Varela, Carlos Saá
Licensed Content Date	Apr 16, 2024
Licensed Content Volume	366
Licensed Content Issue	10
Licensed Content Pages	12
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic

3/10/24, 1:26

RightsLink Printable License

Portion	Full article
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Title of new work	N-doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Solar Cells: Synthesis and Properties of Ullazines
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela
Expected presentation date	Dec 2024
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Sergio Otero Riesgo
Specific Languages	Spanish
Requestor Location	Sergio Otero Riesgo Calle Jenaro de la Fuente CiQUS Santiago De Compostela, La Coruña 15705 Spain Attn: Sergio Otero Riesgo
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

<https://s100.copyright.com/CustomerAdmin/PLF.jsp?ref=1b2829ca-1d81-4cb1-a32b-43776086f8a>

2/6



Terms and Conditions

- The materials you have requested permission to reproduce or reuse (the "Wiley Materials") are protected by copyright.
- You are hereby granted a personal, non-exclusive, non-sub licensable (on a stand-alone basis), non-transferable, worldwide, limited license to reproduce the Wiley Materials for the purpose specified in the licensing process. This license, and any **CONTENT (PDF or image file) purchased as part of your order**, is for a one-time use only and limited to any maximum distribution number specified in the license. The first instance of republication or reuse granted by this license must be completed within two years of the date of the grant of this license (although copies prepared before the end date may be distributed thereafter). The Wiley Materials shall not be used in any other manner or for any other purpose, beyond what is granted in the license. Permission is granted subject to an appropriate acknowledgement given to the author, title of the material/book/journal and the publisher. You shall also duplicate the copyright notice that appears in the Wiley publication in your use of the Wiley Material. Permission is also granted on the understanding that nowhere in the text is a previously published source acknowledged for all or part of this Wiley Material. Any third party content is expressly excluded from this permission.
- With respect to the Wiley Materials, all rights are reserved. Except as expressly granted by the terms of the license, no part of the Wiley Materials may be copied, modified, adapted (except for minor reformatting required by the new Publication), translated, reproduced, transferred or distributed, in any form or by any means, and no derivative works may be made based on the Wiley Materials without the prior permission of the respective copyright owner. **For STM Signatory Publishers clearing permission under the terms of the [STM Permissions Guidelines](#) only, the terms of the license are extended to include subsequent editions and for editions in other languages, provided such editions are for the work as a whole in situ and does not involve the separate exploitation of the permitted figures or extracts**, You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley Materials. You may not license, rent, sell, loan, lease, pledge, offer as security, transfer or assign the Wiley Materials on a stand-alone basis, or any of the rights granted to you hereunder to any other person.
- The Wiley Materials and all of the intellectual property rights therein shall at all times remain the exclusive property of John Wiley & Sons Inc, the Wiley Companies, or their respective licensors, and your interest therein is only that of having possession of and the right to reproduce the Wiley Materials pursuant to Section 2 herein during the continuance of this Agreement. You agree that you own no right, title or interest in or to the Wiley Materials or any of the intellectual property rights therein. You shall have no rights hereunder other than the license as provided for above in Section 2. No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto
- **NEITHER WILEY NOR ITS LICENSORS MAKES ANY WARRANTY OR REPRESENTATION OF ANY KIND TO YOU OR ANY THIRD PARTY, EXPRESS, IMPLIED OR STATUTORY, WITH RESPECT TO THE MATERIALS OR THE ACCURACY OF ANY INFORMATION CONTAINED IN THE MATERIALS, INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY, ACCURACY, SATISFACTORY QUALITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, USABILITY,**

3/10/24, 1:26

RightsLink Printable License

INTEGRATION OR NON-INFRINGEMENT AND ALL SUCH WARRANTIES ARE HEREBY EXCLUDED BY WILEY AND ITS LICENSORS AND WAIVED BY YOU.

- WILEY shall have the right to terminate this Agreement immediately upon breach of this Agreement by you.
- You shall indemnify, defend and hold harmless WILEY, its Licensors and their respective directors, officers, agents and employees, from and against any actual or threatened claims, demands, causes of action or proceedings arising from any breach of this Agreement by you.
- IN NO EVENT SHALL WILEY OR ITS LICENSORS BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR ENTITY FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, EXEMPLARY OR PUNITIVE DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, PROVISIONING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.
- Should any provision of this Agreement be held by a court of competent jurisdiction to be illegal, invalid, or unenforceable, that provision shall be deemed amended to achieve as nearly as possible the same economic effect as the original provision, and the legality, validity and enforceability of the remaining provisions of this Agreement shall not be affected or impaired thereby.
- The failure of either party to enforce any term or condition of this Agreement shall not constitute a waiver of either party's right to enforce each and every term and condition of this Agreement. No breach under this agreement shall be deemed waived or excused by either party unless such waiver or consent is in writing signed by the party granting such waiver or consent. The waiver by or consent of a party to a breach of any provision of this Agreement shall not operate or be construed as a waiver of or consent to any other or subsequent breach by such other party.
- This Agreement may not be assigned (including by operation of law or otherwise) by you without WILEY's prior written consent.
- Any fee required for this permission shall be non-refundable after thirty (30) days from receipt by the CCC.
- These terms and conditions together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein) form the entire agreement between you and WILEY concerning this licensing transaction and (in the absence of fraud) supersedes all prior agreements and representations of the parties, oral or written. This Agreement may not be amended except in writing signed by both parties. This Agreement shall be binding upon and inure to the benefit of the parties' successors, legal representatives, and authorized assigns.
- In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and

<https://s100.copyright.com/CustomerAdmin/PLF.jsp?ref=1b2829ca-1d81-4cb1-a32b-43776086f8a>

4/6

conditions, these terms and conditions shall prevail.

- WILEY expressly reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
- This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process.
- This Agreement shall be governed by and construed in accordance with the laws of the State of New York, USA, without regards to such state's conflict of law rules. Any legal action, suit or proceeding arising out of or relating to these Terms and Conditions or the breach thereof shall be instituted in a court of competent jurisdiction in New York County in the State of New York in the United States of America and each party hereby consents and submits to the personal jurisdiction of such court, waives any objection to venue in such court and consents to service of process by registered or certified mail, return receipt requested, at the last known address of such party.

WILEY OPEN ACCESS TERMS AND CONDITIONS

Wiley Publishes Open Access Articles in fully Open Access Journals and in Subscription journals offering Online Open. Although most of the fully Open Access journals publish open access articles under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) License only, the subscription journals and a few of the Open Access Journals offer a choice of Creative Commons Licenses. The license type is clearly identified on the article.

The Creative Commons Attribution License

The [Creative Commons Attribution License \(CC-BY\)](#) allows users to copy, distribute and transmit an article, adapt the article and make commercial use of the article. The CC-BY license permits commercial and non-

Creative Commons Attribution Non-Commercial License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial \(CC-BY-NC\) License](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes. (see below)

Creative Commons Attribution-Non-Commercial-NoDerivs License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial-NoDerivs License \(CC-BY-NC-ND\)](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited, is not used for commercial purposes and no modifications or adaptations are made. (see below)

Use by commercial "for-profit" organizations

Use of Wiley Open Access articles for commercial, promotional, or marketing purposes requires further explicit permission from Wiley and will be subject to a fee.

Further details can be found on Wiley Online Library
<http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html>

3/10/24, 1:26

RightsLink Printable License

Other Terms and Conditions:

v1.10 Last updated September 2015

Questions? customercare@copyright.com.



<https://is100.copyright.com/CustomerAdmin/PLF.jsp?ref=1b2829ca-1d81-4cb1-a32b-43776086f8a>

6/6



7.8 ANEXO VIII: PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

Figura 3a

13/9/24, 1:32

RightsLink Printable License

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Sep 12, 2024

This Agreement between Sergio Otero Riesgo ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5866750106525
License date	Sep 12, 2024
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Solar Energy Materials and Solar Cells
Licensed Content Title	Scaling of the flexible dye sensitized solar cell module
Licensed Content Author	Congcong Wu,Bo Chen,Xiaoja Zheng,Shashank Priya
Licensed Content Date	Dec 1, 2016
Licensed Content Volume	157
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	9
Start Page	438
End Page	446
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation

13/9/24, 1:32

RightsLink Printable License

Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Title of new work	N-doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Solar Cells: Synthesis and Properties of Ullazines
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela
Expected presentation date	Nov 2024
Portions	Figure 4
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Sergio Otero Riesgo
Specific Languages	Spanish
Requestor Location	Sergio Otero Riesgo Calle Jenaro de la Fuente CiQUS Santiago De Compostela, La Coruña 15705 Spain Attn: Sergio Otero Riesgo
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	

<https://s100.copyright.com/CustomAdmin/PLF.jsp?ref=a1766464-c4a0-4c05-9bc5-4ea14858c69e>

2/7



INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your RightsLink account and that are available at any time at <https://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given. The material may not be reproduced or used in any other way, including use in combination with an artificial intelligence tool (including to train an algorithm, test, process, analyse, generate output and/or develop any form of artificial intelligence tool), or to create any derivative work and/or service (including resulting from the use of artificial intelligence tools).

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier's permissions helpdesk [here](#)). No modifications can be made to any Lancet figures/tables and they must be reproduced in full.

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute

copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. **Warranties:** Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. **Indemnity:** You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. **No Transfer of License:** This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. **No Amendment Except in Writing:** This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. **Objection to Contrary Terms:** Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. **Revocation:** Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. For journal authors: the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - via their non-commercial person homepage or blog
 - by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- After the embargo period
 - via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version.

Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above: Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.10

Questions? customercare@copyright.com.

Figura 3b

Licensing [edit]



I, the copyright holder of this work, release this work into the [public domain](#). This applies worldwide.
In some countries this may not be legally possible; if so:
I grant anyone the right to use this work **for any purpose**, without any conditions, unless such conditions are required by law.

Figuras 5 y 8

13/9/24, 1:38

RightsLink Printable License

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Sep 12, 2024

This Agreement between Sergio Otero Riesgo ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5866750478747
License date	Sep 12, 2024
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Materials Today
Licensed Content Title	A review on organic hole transport materials for perovskite solar cells: Structure, composition and reliability
Licensed Content Author	Cuiping Zhang, Kun Wei, Jianfei Hu, Xuanyi Cai, Guozheng Du, Jidong Deng, Zhide Luo, Xiaoli Zhang, Yang Wang, Li Yang, Jimbao Zhang
Licensed Content Date	July–August 2023
Licensed Content Volume	67
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	30
Start Page	518
End Page	547
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation

13/9/24, 1:38

RightsLink Printable License

Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	2
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Title of new work	N-doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Solar Cells: Synthesis and Properties of Ullazines
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela
Expected presentation date	Nov 2024
Portions	Figures 1a and 5
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Sergio Otero Riesgo
Specific Languages	Spanish
Requestor Location	Sergio Otero Riesgo Calle Jenaro de la Fuente CiQUS Santiago De Compostela, La Coruña 15705 Spain Attn: Sergio Otero Riesgo
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 EUR

Terms and Conditions

<https://is100.copyright.com/CustomerAdmin/PLF.jsp?ref=da002481-b409-4ebf-a579-8a94e7bc36d9>

2/7



INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your RightsLink account and that are available at any time at <https://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given. The material may not be reproduced or used in any other way, including use in combination with an artificial intelligence tool (including to train an algorithm, test, process, analyse, generate output and/or develop any form of artificial intelligence tool), or to create any derivative work and/or service (including resulting from the use of artificial intelligence tools).

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier's permissions helpdesk [here](#)). No modifications can be made to any Lancet figures/tables and they must be reproduced in full.

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as

well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. **Warranties:** Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. **Indemnity:** You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. **No Transfer of License:** This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. **No Amendment Except in Writing:** This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. **Objection to Contrary Terms:** Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. **Revocation:** Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. **For journal authors:** the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - via their non-commercial person homepage or blog
 - by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- After the embargo period
 - via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version.

Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. For book authors the following clauses are applicable in addition to the above: Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. Thesis/Dissertation: If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.10

Questions? customercare@copyright.com.

Figura 6

15/9/24, 18:39

Rightslink® by Copyright Clearance Center



An introduction to perovskites for solar cells and their characterisation



Author:
Suleiman Bello, Adam Urwid, Francesco Bastianini, Ailsyn J. Nedoma, Alan Dunbar

Publication: Energy Reports

Publisher: Elsevier

Date: November 2022

© 2022 The Author(s). Published by Elsevier Ltd.

Creative Commons

This is an open access article distributed under the terms of the [Creative Commons CC-BY](#) license, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

You are not required to obtain permission to reuse this article.

To request permission for a type of use not listed, please contact [Elsevier Global Rights Department](#).

Are you the [author](#) of this Elsevier journal article?

© 2024 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | [Privacy statement](#) | [Data Security and Privacy](#)
| [For California Residents](#) | [Terms and Conditions](#) Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Figura 13

13/9/24, 1:24

RightsLink Printable License

**JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Sep 12, 2024

This Agreement between Sergio Otero Riesgo ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	5866740867751
License date	Sep 12, 2024
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	The Chemical Record
Licensed Content Title	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Potential Building Blocks for Organic Solar Cells
Licensed Content Author	Jean-François Morin, Cyril Aumaitre
Licensed Content Date	May 20, 2019
Licensed Content Volume	19
Licensed Content Issue	6
Licensed Content Pages	13
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table


<https://s100.copyright.com/CustomAdmin/PLF.jsp?ref=ad6c756a-503a-4f92-a11d-08e48de4d02>

1/6

13/9/24, 1:24

RightsLink Printable License

Number of figures/tables	1
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Title of new work	N-doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Solar Cells: Synthesis and Properties of Ullazines
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela
Expected presentation date	Nov 2024
Portions	Figure 1
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Sergio Otero Riesgo
Specific Languages	Spanish
Requestor Location	Sergio Otero Riesgo Calle Jenaro de la Fuente CiQUS Santiago De Compostela, La Coruña 15705 Spain Attn: Sergio Otero Riesgo
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at

<https://s100.copyright.com/CustomerAdmin/PLF.jsp?ref=ad6c756a-503a-4f92-a11d-08e4f8de4d02>

2/6



the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

Terms and Conditions

- The materials you have requested permission to reproduce or reuse (the "Wiley Materials") are protected by copyright.
- You are hereby granted a personal, non-exclusive, non-sub licensable (on a stand-alone basis), non-transferable, worldwide, limited license to reproduce the Wiley Materials for the purpose specified in the licensing process. This license, and any **CONTENT (PDF or image file) purchased as part of your order**, is for a one-time use only and limited to any maximum distribution number specified in the license. The first instance of republication or reuse granted by this license must be completed within two years of the date of the grant of this license (although copies prepared before the end date may be distributed thereafter). The Wiley Materials shall not be used in any other manner or for any other purpose, beyond what is granted in the license. Permission is granted subject to an appropriate acknowledgement given to the author, title of the material/book/journal and the publisher. You shall also duplicate the copyright notice that appears in the Wiley publication in your use of the Wiley Material. Permission is also granted on the understanding that nowhere in the text is a previously published source acknowledged for all or part of this Wiley Material. Any third party content is expressly excluded from this permission.
- With respect to the Wiley Materials, all rights are reserved. Except as expressly granted by the terms of the license, no part of the Wiley Materials may be copied, modified, adapted (except for minor reformatting required by the new Publication), translated, reproduced, transferred or distributed, in any form or by any means, and no derivative works may be made based on the Wiley Materials without the prior permission of the respective copyright owner. **For STM Signatory Publishers clearing permission under the terms of the [STM Permissions Guidelines](#) only, the terms of the license are extended to include subsequent editions and for editions in other languages, provided such editions are for the work as a whole in situ and does not involve the separate exploitation of the permitted figures or extracts**, You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley Materials. You may not license, rent, sell, loan, lease, pledge, offer as security, transfer or assign the Wiley Materials on a stand-alone basis, or any of the rights granted to you hereunder to any other person.
- The Wiley Materials and all of the intellectual property rights therein shall at all times remain the exclusive property of John Wiley & Sons Inc, the Wiley Companies, or their respective licensors, and your interest therein is only that of having possession of and the right to reproduce the Wiley Materials pursuant to Section 2 herein during the continuance of this Agreement. You agree that you own no right, title or interest in or to the Wiley Materials or any of the intellectual property rights therein. You shall have no rights hereunder other than the license as provided for above in Section 2. No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto
- **NEITHER WILEY NOR ITS LICENSORS MAKES ANY WARRANTY OR REPRESENTATION OF ANY KIND TO YOU OR ANY THIRD PARTY, EXPRESS, IMPLIED OR STATUTORY, WITH RESPECT TO THE MATERIALS OR THE ACCURACY OF ANY INFORMATION CONTAINED IN THE**

13/9/24, 1:24

RightsLink Printable License

MATERIALS, INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY, ACCURACY, SATISFACTORY QUALITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, USABILITY, INTEGRATION OR NON-INFRINGEMENT AND ALL SUCH WARRANTIES ARE HEREBY EXCLUDED BY WILEY AND ITS LICENSORS AND WAIVED BY YOU.

- WILEY shall have the right to terminate this Agreement immediately upon breach of this Agreement by you.
- You shall indemnify, defend and hold harmless WILEY, its Licensors and their respective directors, officers, agents and employees, from and against any actual or threatened claims, demands, causes of action or proceedings arising from any breach of this Agreement by you.
- IN NO EVENT SHALL WILEY OR ITS LICENSORS BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR ENTITY FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, EXEMPLARY OR PUNITIVE DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, PROVISIONING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.
- Should any provision of this Agreement be held by a court of competent jurisdiction to be illegal, invalid, or unenforceable, that provision shall be deemed amended to achieve as nearly as possible the same economic effect as the original provision, and the legality, validity and enforceability of the remaining provisions of this Agreement shall not be affected or impaired thereby.
- The failure of either party to enforce any term or condition of this Agreement shall not constitute a waiver of either party's right to enforce each and every term and condition of this Agreement. No breach under this agreement shall be deemed waived or excused by either party unless such waiver or consent is in writing signed by the party granting such waiver or consent. The waiver by or consent of a party to a breach of any provision of this Agreement shall not operate or be construed as a waiver of or consent to any other or subsequent breach by such other party.
- This Agreement may not be assigned (including by operation of law or otherwise) by you without WILEY's prior written consent.
- Any fee required for this permission shall be non-refundable after thirty (30) days from receipt by the CCC.
- These terms and conditions together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein) form the entire agreement between you and WILEY concerning this licensing transaction and (in the absence of fraud) supersedes all prior agreements and representations of the parties, oral or written. This Agreement may not be amended except in writing signed by both parties. This Agreement shall be binding upon and inure to the benefit of the parties' successors, legal representatives, and authorized assigns.

<https://s100.copyright.com/CustomerAdmin/PLF.jsp?ref=ad6c756a-503a-4f92-a11d-08e4f8de4d02>

4/5

- In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall prevail.
- WILEY expressly reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
- This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process.
- This Agreement shall be governed by and construed in accordance with the laws of the State of New York, USA, without regards to such state's conflict of law rules. Any legal action, suit or proceeding arising out of or relating to these Terms and Conditions or the breach thereof shall be instituted in a court of competent jurisdiction in New York County in the State of New York in the United States of America and each party hereby consents and submits to the personal jurisdiction of such court, waives any objection to venue in such court and consents to service of process by registered or certified mail, return receipt requested, at the last known address of such party.

WILEY OPEN ACCESS TERMS AND CONDITIONS

Wiley Publishes Open Access Articles in fully Open Access Journals and in Subscription journals offering Online Open. Although most of the fully Open Access journals publish open access articles under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) License only, the subscription journals and a few of the Open Access Journals offer a choice of Creative Commons Licenses. The license type is clearly identified on the article.

The Creative Commons Attribution License

The [Creative Commons Attribution License \(CC-BY\)](#) allows users to copy, distribute and transmit an article, adapt the article and make commercial use of the article. The CC-BY license permits commercial and non-

Creative Commons Attribution Non-Commercial License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial \(CC-BY-NC\) License](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes. (see below)

Creative Commons Attribution-Non-Commercial-NoDerivs License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial-NoDerivs License \(CC-BY-NC-ND\)](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited, is not used for commercial purposes and no modifications or adaptations are made. (see below)

Use by commercial "for-profit" organizations

Use of Wiley Open Access articles for commercial, promotional, or marketing purposes requires further explicit permission from Wiley and will be subject to a fee.

Further details can be found on Wiley Online Library
<http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html>

13/9/24, 1:24

RightsLink Printable License

Other Terms and Conditions:

v1.10 Last updated September 2015

Questions? customercare@copyright.com.

<https://s100.copyright.com/CustomerAdmin/PLF.jsp?ref-ad6c756a-503a-4f92-a11d-08e4f8de4d02>

6/6

Figura 19

15/9/24, 16:46

RightsLink Printable License

**JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Sep 15, 2024

This Agreement between Sergio Otero Riesgo ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	5870300627052
License date	Sep 15, 2024
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Chemistry - A European Journal
Licensed Content Title	Ullazine Donor- π bridge-Acceptor Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells
Licensed Content Author	Jared H. Delcamp, Nathan I. Hammer, Leigh Anna Hunt, et al
Licensed Content Date	Mar 24, 2018
Licensed Content Volume	24
Licensed Content Issue	22
Licensed Content Pages	11
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic

15/9/24, 18:46

RightsLink Printable License

Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Title of new work	N-doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Solar Cells: Synthesis and Properties of Ullazines
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela
Expected presentation date	Nov 2024
Portions	Figure 1
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Sergio Otero Riesgo
Specific Languages	Spanish
Requestor Location	Sergio Otero Riesgo Calle Jenaro de la Fuente CiQUS Santiago De Compostela, La Coruña 15705 Spain Attn: Sergio Otero Riesgo
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this

<https://s100.copyright.com/CustomAdmin/PLF.jsp?ref=b44a8a65-ddc3-4a96-a8e8-cdcbfb8a846c>

2/6



licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

Terms and Conditions

- The materials you have requested permission to reproduce or reuse (the "Wiley Materials") are protected by copyright.
- You are hereby granted a personal, non-exclusive, non-sub licensable (on a stand-alone basis), non-transferable, worldwide, limited license to reproduce the Wiley Materials for the purpose specified in the licensing process. This license, and any CONTENT (PDF or image file) purchased as part of your order, is for a one-time use only and limited to any maximum distribution number specified in the license. The first instance of republication or reuse granted by this license must be completed within two years of the date of the grant of this license (although copies prepared before the end date may be distributed thereafter). The Wiley Materials shall not be used in any other manner or for any other purpose, beyond what is granted in the license. Permission is granted subject to an appropriate acknowledgement given to the author, title of the material/book/journal and the publisher. You shall also duplicate the copyright notice that appears in the Wiley publication in your use of the Wiley Material. Permission is also granted on the understanding that nowhere in the text is a previously published source acknowledged for all or part of this Wiley Material. Any third party content is expressly excluded from this permission.
- With respect to the Wiley Materials, all rights are reserved. Except as expressly granted by the terms of the license, no part of the Wiley Materials may be copied, modified, adapted (except for minor reformatting required by the new Publication), translated, reproduced, transferred or distributed, in any form or by any means, and no derivative works may be made based on the Wiley Materials without the prior permission of the respective copyright owner. **For STM Signatory Publishers clearing permission under the terms of the [STM Permissions Guidelines](#) only, the terms of the license are extended to include subsequent editions and for editions in other languages, provided such editions are for the work as a whole in situ and does not involve the separate exploitation of the permitted figures or extracts**, You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley Materials. You may not license, rent, sell, loan, lease, pledge, offer as security, transfer or assign the Wiley Materials on a stand-alone basis, or any of the rights granted to you hereunder to any other person.
- The Wiley Materials and all of the intellectual property rights therein shall at all times remain the exclusive property of John Wiley & Sons Inc, the Wiley Companies, or their respective licensors, and your interest therein is only that of having possession of and the right to reproduce the Wiley Materials pursuant to Section 2 herein during the continuance of this Agreement. You agree that you own no right, title or interest in or to the Wiley Materials or any of the intellectual property rights therein. You shall have no rights hereunder other than the license as provided for above in Section 2. No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto

15/9/24, 18:46

RightsLink Printable License

- NEITHER WILEY NOR ITS LICENSORS MAKES ANY WARRANTY OR REPRESENTATION OF ANY KIND TO YOU OR ANY THIRD PARTY, EXPRESS, IMPLIED OR STATUTORY, WITH RESPECT TO THE MATERIALS OR THE ACCURACY OF ANY INFORMATION CONTAINED IN THE MATERIALS, INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY, ACCURACY, SATISFACTORY QUALITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, USABILITY, INTEGRATION OR NON-INFRINGEMENT AND ALL SUCH WARRANTIES ARE HEREBY EXCLUDED BY WILEY AND ITS LICENSORS AND WAIVED BY YOU.
- WILEY shall have the right to terminate this Agreement immediately upon breach of this Agreement by you.
- You shall indemnify, defend and hold harmless WILEY, its Licensors and their respective directors, officers, agents and employees, from and against any actual or threatened claims, demands, causes of action or proceedings arising from any breach of this Agreement by you.
- IN NO EVENT SHALL WILEY OR ITS LICENSORS BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR ENTITY FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, EXEMPLARY OR PUNITIVE DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, PROVISIONING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.
- Should any provision of this Agreement be held by a court of competent jurisdiction to be illegal, invalid, or unenforceable, that provision shall be deemed amended to achieve as nearly as possible the same economic effect as the original provision, and the legality, validity and enforceability of the remaining provisions of this Agreement shall not be affected or impaired thereby.
- The failure of either party to enforce any term or condition of this Agreement shall not constitute a waiver of either party's right to enforce each and every term and condition of this Agreement. No breach under this agreement shall be deemed waived or excused by either party unless such waiver or consent is in writing signed by the party granting such waiver or consent. The waiver by or consent of a party to a breach of any provision of this Agreement shall not operate or be construed as a waiver of or consent to any other or subsequent breach by such other party.
- This Agreement may not be assigned (including by operation of law or otherwise) by you without WILEY's prior written consent.
- Any fee required for this permission shall be non-refundable after thirty (30) days from receipt by the CCC.
- These terms and conditions together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein) form the entire agreement between you and WILEY concerning this licensing transaction and (in the absence of fraud) supersedes all prior agreements and representations of the parties, oral or written.

<https://s100.copyright.com/CustomerAdmin/PLF.jsp?ref=b44a8a65-ddc3-4a96-a8e8-cdcbfb846c>

4/6

This Agreement may not be amended except in writing signed by both parties. This Agreement shall be binding upon and inure to the benefit of the parties' successors, legal representatives, and authorized assigns.

- In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall prevail.
- WILEY expressly reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
- This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process.
- This Agreement shall be governed by and construed in accordance with the laws of the State of New York, USA, without regards to such state's conflict of law rules. Any legal action, suit or proceeding arising out of or relating to these Terms and Conditions or the breach thereof shall be instituted in a court of competent jurisdiction in New York County in the State of New York in the United States of America and each party hereby consents and submits to the personal jurisdiction of such court, waives any objection to venue in such court and consents to service of process by registered or certified mail, return receipt requested, at the last known address of such party.

WILEY OPEN ACCESS TERMS AND CONDITIONS

Wiley Publishes Open Access Articles in fully Open Access Journals and in Subscription journals offering Online Open. Although most of the fully Open Access journals publish open access articles under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) License only, the subscription journals and a few of the Open Access Journals offer a choice of Creative Commons Licenses. The license type is clearly identified on the article.

The Creative Commons Attribution License

The [Creative Commons Attribution License \(CC-BY\)](#) allows users to copy, distribute and transmit an article, adapt the article and make commercial use of the article. The CC-BY license permits commercial and non-

Creative Commons Attribution Non-Commercial License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial \(CC-BY-NC\) License](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes. (see below)

Creative Commons Attribution-Non-Commercial-NoDerivs License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial-NoDerivs License \(CC-BY-NC-ND\)](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited, is not used for commercial purposes and no modifications or adaptations are made. (see below)

Use by commercial "for-profit" organizations

Use of Wiley Open Access articles for commercial, promotional, or marketing purposes requires further explicit permission from Wiley and will be subject to a fee.

15/9/24, 18:46

RightsLink Printable License

Further details can be found on Wiley Online Library
<http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html>

Other Terms and Conditions:

v1.10 Last updated September 2015

Questions? customercare@copyright.com.

<https://s100.copyright.com/CustomAdmin/PLF.jsp?ref=bd4a8a65-ddc3-4a96-a8e8-cdcbfba846c>

6/6

Figura 20

13/9/24, 1:44

RightsLink Printable License

**JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Sep 12, 2024

This Agreement between Sergio Otero Riesgo ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	5866750812197
License date	Sep 12, 2024
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Angewandte Chemie International Edition
Licensed Content Title	The Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Solar-Cell Applications
Licensed Content Author	Jared H. Delcamp, Aswani Yella, Thomas W. Holcombe, et al
Licensed Content Date	Aug 24, 2012
Licensed Content Volume	52
Licensed Content Issue	1
Licensed Content Pages	5
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic

13/9/24, 1:44

RightsLink Printable License

Portion	Figure/table
Number of figures/tables	2
Will you be translating?	No
Title of new work	N-doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Solar Cells: Synthesis and Properties of Ullazines
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela
Expected presentation date	Nov 2024
Portions	Figure 1 of the paper and figure 6 of the supporting information
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Sergio Otero Riesgo
Requestor Location	Sergio Otero Riesgo Calle Jenaro de la Fuente CiQUS Santiago De Compostela, La Coruña 15705 Spain Attn: Sergio Otero Riesgo
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

<https://s100.copyright.com/CustomAdmin/PLF.jsp?ref=009f7bec-57dc-4b47-8514-d4614c11fb8c>

2/6



Terms and Conditions

- The materials you have requested permission to reproduce or reuse (the "Wiley Materials") are protected by copyright.
- You are hereby granted a personal, non-exclusive, non-sub licensable (on a stand-alone basis), non-transferable, worldwide, limited license to reproduce the Wiley Materials for the purpose specified in the licensing process. This license, and any **CONTENT (PDF or image file) purchased as part of your order**, is for a one-time use only and limited to any maximum distribution number specified in the license. The first instance of republication or reuse granted by this license must be completed within two years of the date of the grant of this license (although copies prepared before the end date may be distributed thereafter). The Wiley Materials shall not be used in any other manner or for any other purpose, beyond what is granted in the license. Permission is granted subject to an appropriate acknowledgement given to the author, title of the material/book/journal and the publisher. You shall also duplicate the copyright notice that appears in the Wiley publication in your use of the Wiley Material. Permission is also granted on the understanding that nowhere in the text is a previously published source acknowledged for all or part of this Wiley Material. Any third party content is expressly excluded from this permission.
- With respect to the Wiley Materials, all rights are reserved. Except as expressly granted by the terms of the license, no part of the Wiley Materials may be copied, modified, adapted (except for minor reformatting required by the new Publication), translated, reproduced, transferred or distributed, in any form or by any means, and no derivative works may be made based on the Wiley Materials without the prior permission of the respective copyright owner. **For STM Signatory Publishers clearing permission under the terms of the [STM Permissions Guidelines](#) only, the terms of the license are extended to include subsequent editions and for editions in other languages, provided such editions are for the work as a whole in situ and does not involve the separate exploitation of the permitted figures or extracts**, You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley Materials. You may not license, rent, sell, loan, lease, pledge, offer as security, transfer or assign the Wiley Materials on a stand-alone basis, or any of the rights granted to you hereunder to any other person.
- The Wiley Materials and all of the intellectual property rights therein shall at all times remain the exclusive property of John Wiley & Sons Inc, the Wiley Companies, or their respective licensors, and your interest therein is only that of having possession of and the right to reproduce the Wiley Materials pursuant to Section 2 herein during the continuance of this Agreement. You agree that you own no right, title or interest in or to the Wiley Materials or any of the intellectual property rights therein. You shall have no rights hereunder other than the license as provided for above in Section 2. No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto
- **NEITHER WILEY NOR ITS LICENSORS MAKES ANY WARRANTY OR REPRESENTATION OF ANY KIND TO YOU OR ANY THIRD PARTY, EXPRESS, IMPLIED OR STATUTORY, WITH RESPECT TO THE MATERIALS OR THE ACCURACY OF ANY INFORMATION CONTAINED IN THE MATERIALS, INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY, ACCURACY, SATISFACTORY QUALITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, USABILITY,**

13/9/24, 1:44

RightsLink Printable License

INTEGRATION OR NON-INFRINGEMENT AND ALL SUCH WARRANTIES ARE HEREBY EXCLUDED BY WILEY AND ITS LICENSORS AND WAIVED BY YOU.

- WILEY shall have the right to terminate this Agreement immediately upon breach of this Agreement by you.
- You shall indemnify, defend and hold harmless WILEY, its Licensors and their respective directors, officers, agents and employees, from and against any actual or threatened claims, demands, causes of action or proceedings arising from any breach of this Agreement by you.
- IN NO EVENT SHALL WILEY OR ITS LICENSORS BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR ENTITY FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, EXEMPLARY OR PUNITIVE DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, PROVISIONING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.
- Should any provision of this Agreement be held by a court of competent jurisdiction to be illegal, invalid, or unenforceable, that provision shall be deemed amended to achieve as nearly as possible the same economic effect as the original provision, and the legality, validity and enforceability of the remaining provisions of this Agreement shall not be affected or impaired thereby.
- The failure of either party to enforce any term or condition of this Agreement shall not constitute a waiver of either party's right to enforce each and every term and condition of this Agreement. No breach under this agreement shall be deemed waived or excused by either party unless such waiver or consent is in writing signed by the party granting such waiver or consent. The waiver by or consent of a party to a breach of any provision of this Agreement shall not operate or be construed as a waiver of or consent to any other or subsequent breach by such other party.
- This Agreement may not be assigned (including by operation of law or otherwise) by you without WILEY's prior written consent.
- Any fee required for this permission shall be non-refundable after thirty (30) days from receipt by the CCC.
- These terms and conditions together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein) form the entire agreement between you and WILEY concerning this licensing transaction and (in the absence of fraud) supersedes all prior agreements and representations of the parties, oral or written. This Agreement may not be amended except in writing signed by both parties. This Agreement shall be binding upon and inure to the benefit of the parties' successors, legal representatives, and authorized assigns.
- In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and

<https://s100.copyright.com/CustomerAdmin/PLF.jsp?ref=009f7bec-57dc-4b47-8514-d4614c11fb8c>

4/5

conditions, these terms and conditions shall prevail.

- WILEY expressly reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
- This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process.
- This Agreement shall be governed by and construed in accordance with the laws of the State of New York, USA, without regards to such state's conflict of law rules. Any legal action, suit or proceeding arising out of or relating to these Terms and Conditions or the breach thereof shall be instituted in a court of competent jurisdiction in New York County in the State of New York in the United States of America and each party hereby consents and submits to the personal jurisdiction of such court, waives any objection to venue in such court and consents to service of process by registered or certified mail, return receipt requested, at the last known address of such party.

WILEY OPEN ACCESS TERMS AND CONDITIONS

Wiley Publishes Open Access Articles in fully Open Access Journals and in Subscription journals offering Online Open. Although most of the fully Open Access journals publish open access articles under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) License only, the subscription journals and a few of the Open Access Journals offer a choice of Creative Commons Licenses. The license type is clearly identified on the article.

The Creative Commons Attribution License

The [Creative Commons Attribution License \(CC-BY\)](#) allows users to copy, distribute and transmit an article, adapt the article and make commercial use of the article. The CC-BY license permits commercial and non-

Creative Commons Attribution Non-Commercial License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial \(CC-BY-NC\) License](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes. (see below)

Creative Commons Attribution-Non-Commercial-NoDerivs License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial-NoDerivs License \(CC-BY-NC-ND\)](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited, is not used for commercial purposes and no modifications or adaptations are made. (see below)

Use by commercial "for-profit" organizations

Use of Wiley Open Access articles for commercial, promotional, or marketing purposes requires further explicit permission from Wiley and will be subject to a fee.

Further details can be found on Wiley Online Library
<http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html>

13/9/24, 1:44

RightsLink Printable License

Other Terms and Conditions:

v1.10 Last updated September 2015

Questions? customercare@copyright.com.

<https://s100.copyright.com/CustomAdmin/PLF.jsp?ref=009f7bec-57dc-4b47-8514-d4614c11fb8c>

6/6



La generación de energía a partir de fuentes renovables como el sol es de vital importancia para enfrentarse al desafío global de reducir el uso de los combustibles fósiles. Una prometedora alternativa a los dispositivos fotovoltaicos convencionales podría ser el uso de células solares de perovskita (PSCs). Un componente fundamental de las PSCs es el organomaterial transportador de huecos (HTM). Esta tesis doctoral se centra en el desarrollo de una nueva ruta sintética sostenible, basada en reacciones de activación/funcionalización C-H, a una serie de ullazinas (azapirenos), cuyas propiedades optoelectrónicas y electroquímicas son apropiadas para su aplicación como HTMs en PSCs. Los primeros resultados de fabricación de los dispositivos fotovoltaicos fueron prometedores.